ÜBER DAS

SALPETERSÄURE-GOLDNITRAT

UND

EINIGE NEUE DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

P. SCHOTTLÄNDER

AUS BERLIN.

MIT EINER LITHOGRAPHISCHEN TAFEL.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1884.

ÜBER DAS

SALPETERSÄURE-GOLDNITRAT

UND

EINIGE NEUE DERIVATE

DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

P. SCHOTTLÄNDER

AUS BERLIN.

MIT EINER LITHOGRAPHISCHEN TAFEL.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1884.

VORLIEGENDE ARBEIT WURDE AUSGEFÜHRT IM

II. CHEMISCHEN INSTITUT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU

BERLIN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0416

Das Salpetersäure-Goldnitrat, $HNO_3.Au(NO)_3.3H_2O$ ist in Liebig's Annalen, Bd. 217, S. 359, unter dem Namen Salpetersäure-Goldtrioxydnitrat von mir kurz beschrieben worden, ein Name, der das Salz als Verbindung des trivalenten Goldes kenntlich machen sollte. Da aber die Existenz derartiger saurer Nitrate der übrigen Goldoxyde kaum vorauszusehen ist, so habe ich hier obige, etwas abgekürzte Bezeichnung gewählt.

Ueber die Darstellung des Salzes ist zunächst nachzutragen, dass sich dazu Goldhydroxyd jeder beliebigen Herkunft verwenden lässt, falls dasselbe nur gehörig trocken, und in der amorphen Modification möglichst fein gepulvert ist. Wenn das Hydroxyd viel Chlor und Alkali hält, so ist es empfehlenswerth, dasselbe zuvor durch Lösen in $5^1/_2$ Thl. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. und Eingiessen der klaren Lösung in viel heisses Wasser zu reinigen. Nachdem der Niederschlag einige Male durch Dekantiren gewaschen wurde, spült man denselben in eine Porcellanschale und verdampft auf dem Wasserbade zur völligen Trockne. Um eine möglichst gute Ausbeute an Nitrat zu erzielen, löst man das trockene Hydroxyd durch anhaltende Digestion bei 70 bis 80^0 in 3 Thl. Salpetersäure von 96 bis 97 Procentgehalt an HNO_3, und bringt die geklärte, nach dem Erkalten stark übersättigte Lösung durch Einwerfen einiger Kryställchen zur Krystallisation. Ein geringer Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure ist

dabei unschädlich, da letztere bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung des Goldsalzes in Säure obiger Concentration gar nicht, und in höherer Temperatur nur wenig reducirend wirkt. Sobald man aber zu einer solchen Lösung etwas Wasser setzt, fällt sofort metallisches Gold als feines Pulver zu Boden.

Zu krystallographischen Messungen geeignete Krystalle lassen sich am besten durch langsames Erkalten heiss gesättigter Lösungen bei Gegenwart fester Salzpartikeln erhalten, zuweilen scheiden sich aber auch aus übersättigten Lösungen gut ausgebildete Krystalle ab. Versuche, solche durch Verdunstung einer gesättigten Lösung mit eingelegten Kryställchen bei 12^0 über Aetzkalk und Kalihydrat zu gewinnen, gaben kein günstiges Resultat. Die Krystalle waren zwar in der Form sehr regelmässig, aber ihre Flächen wegen feiner Streifung schlecht spiegelnd.

Wie schon in der angeführten Abhandlung erwähnt war, krystallisirt das Salz in Octaedern, welche durch die Basisfläche abgestumpft sind. Die Kanten der Basisfläche bilden meist ein ziemlich stark verlängertes Rhomboïd und sind zuweilen durch Flächen einer zweiten Pyramide abgestumpft. Dabei sind gewöhnlich einzelne Flächen der primären Pyramide stark vorherrschend vor den übrigen.

Wegen der grossen Zerfliesslichkeit der Krystalle in Luft von mittleren Feuchtigkeitsgraden erscheinen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer auf dem üblichen Wege kaum ausführbar. Es wurde daher versucht, die Krystalle in einer dünnwandigen Glaskugel von 15 mm Durchmesser mit kurzem, etwas konisch nach aussen erweitertem Halse von etwa 13 mm Durchmesser, zu befestigen und dann die Kapsel mit Wachs auf das Tischchen des Goniometers geklebt. Die Befestigung des Krystalls in der Glashülle und gleichzeitig der luftdichte Verschluss der letzteren wurden dadurch erreicht, dass der Krystall durch 4 kleine, in einen Kork gesteckte, federnde Spiralen aus dünnem

Platindraht mit einigen seiner Ecken in geeigneter Lage an die Wand der Kugel gepresst wurde. Obwohl so eine directe Berührung von Kork und Krystall ausgeschlossen war, so begann doch sofort eine Wechselwirkung beider, wahrscheinlich eingeleitet durch den Feuchtigkeitsgehalt des ersteren: aus dem Goldsalz verdunstete Salpetersäure, welche unter Corrosion der Korksubstanz salpetrige Säure, beziehungsweise Untersalpetersäure entwickelte, und diese reducirte das Salz, so dass die Krystallflächen sich im Verlauf einer Stunde mit einer zwar glänzenden, aber nicht spiegelnden Goldschicht bedeckten. Dieser Uebelstand liess sich indess durch Tränken des Korks mit Paraffin zum grössten Theil beseitigen.

Zunächst war durch eine Reihe von Messungen verschiedener Kantenwinkel an Krystallen anderer Salze constatirt worden, wie gross die durch die zweifache Strahlenrechnung an verschiedenen Stellen der Glashülle verursachte Abweichung der gefundenen Werthe von den durch Messung in freier Luft ermittelten sei, und obgleich diese Abweichung eine ziemlich beträchtliche war (die mit der Glashülle gefundenen Winkel waren meist um $^1/_4$ bis 1^0 zu klein), so wurde doch durch zahlreiche Messungen an den Krystallen des Goldsalzes die Feststellung des Krystallsystems versucht; allein zu der Unsicherheit der Messungsmethode trat noch diejenige, welche durch mangelhaftes Reflexionsvermögen der Flächen veranlasst war, und die correspondirenden Winkel zeigten sich so wenig verschieden (P:P, Polkanten circa 111 bis 113^0, P:P, Mittelkanten 143 bis 148^0, oP:P 105 bis 110^0), dass ohne vorhergegangene optische Untersuchung nicht bestimmt werden konnte, welchem System die Krystalle angehören.

Das specifische Gewicht des Salzes sollte Anfangs im Pyknometer unter Nitrobenzol bestimmt werden, welches bei gewöhnlicher Temperatur weder lösend, noch zersetzend einzuwirken scheint; um indessen die Substanz später zu weiteren Versuchen verwenden zu können, wurde

der weniger genauen Dichtebestimmung im Volumenometer der Vorzug gegeben. Herr Dr. GRUMACH, Assistent der Physik am Berliner Polytechnikum, hatte die Güte, in meiner Gegenwart 2 Bestimmungen mit dem Paalzow'schen Volumenometer[1]) auszuführen, welche folgendes Resultat ergaben:

1. 23,3730 gr Salz verdrängten 8,148 cc Luft
2. 19,0197 „ „ „ 6,746 „ „

Die Temperatur des Lokals war 19°. Daraus ergibt sich das specifische Gewicht aus 1. zu 2,87 aus 2. zu 2,82, im Mittel also zu 2,84.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Salpetersäure-Goldnitrats in Salpetersäure verschiedener Concentration sind so eigenthümlicher Natur, dass es mir von Interesse schien, erstere durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen. Dabei wurde folgendes Verfahren angewandt:

Die Salpetersäure der gewünschten Stärke wurde kurz vor jedem Versuch durch Mischung der berechneten und genau abgewogenen Mengen von zwei verschieden starken Säuren (beziehungsweise einer Säure und Wasser) bereitet, deren Gehalt an HNO_3 durch Titration mit $^1/_2$ Normal-Natron festgestellt war. Dann wurden 3 bis 4 gr reiner, trockener und grob gepulverter Krystalle in einem kurzhalsigen Kolben von etwa 70 cc Capacität mit einigen Grammen der betreffenden Säure übergossen, der Kolben, mit einem Uhrglase bedeckt, in ein Wasserbad eingesenkt, dessen Temperatur um 5 bis 10° höher war als die Versuchstemperatur und unter häufigem Umschwanken $^1/_2$ bis 1 Stunde auf jener Temperatur erhalten, so dass noch ein grosser Theil des Salzes ungelöst zurückblieb. Hierauf stellte man durch vorsichtiges Zumischen von kaltem Wasser die gewünschte Temperatur des Bades her, welche während zweier Stunden möglichst constant erhalten wurde, und schwenkte den jetzt bis an den Hals eingesenkten Kolben

[1]) Wiedemann's Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 332.

etwa alle 10 Minuten tüchtig um. Von der so gewonnenen Lösung liess sich dann rasch eine hinreichende Menge durch einen kleinen Trichter ganz klar in ein Wägefläschchen abgiessen, in welchem bei wärmeren Lösungen die Ausscheidung von Krystallen sofort vor sich ging, zum Zeichen, dass der Sättigungspunkt erreicht war. Die gewogene Salzlösung wurde mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in ein Becherglas gespült, Wasser zugesetzt und aus der durch Oxalsäure reducirten Goldmenge das Gewicht des gelösten Salzes berechnet.

Nach dieser Methode wurden folgende Zahlen erhalten:

Versuchs-No.	Temperatur ° C.	Procentgehalt der Säure an HNO_3	Gewicht der Lösung in gr	Gewicht des reducirten Goldes in gr	100 Thl. der wasserhaltigen Säure lösten Thl. $HAu(NO_3)_4.3H_2O$
1	8,5	65	5,6605	0,2240	11,18
2[1])	„	75	3,7137	0,1100	8,14
3[1])	10	80	3,8220	0,1408	10,32
4	„	99	4,1991	0,5632	51,7
5	20	50	4,3525	0,8015	87,7
6	„	65	4,4350	0,3950	29,2
7	„	70	5,4862	0,4314	24,9
8	„	75	3,9440	0,2645	20,5
9	„	80	3,1203	0,2163	21,4
10	„	88	5,7394	0,5293	30,6
11	„	99	3,4159	0,5722	74,1
12	30	65	4,6338	0,7083	63,5
13	„	75	4,0132	0,4737	42,8
14	„	80	3,2457	0,3675	40,4
15	„	99	2,9444	0,5500	90,3
16	40	50	5,0923	1,4494	263,0
17	„	65	3,5738	0,7737	122,1
18	„	70	6,4765	1,2516	96,2
19	„	75	3,5498	0,6058	76,5
20	„	80	3,6985	0,6055	71,2
21	„	88	4,9445	0,8271	73,9[2])
22	„	„	3,9385	0,6519	72,5[2])
23	„	99	4,0692	0,9225	135,8

[1]) Bei diesen Versuchen wurde die Lösung durch 12stündtges Stehenlassen in Luft von 8,5° bereitet.

[2]) Mittel aus Vers. 21 u. 22 = 73,2.

Aus den Zahlen der letzten Columne sind auf beigefügter Tafel 4 Curven für die constanten Temperaturen von 10, 20, 30 und 40^0 construirt in der Weise, dass die Abscissen den Procentgehalt der Säure und die Ordinaten die in 100 Thln. der Säure gelösten Salzmengen repräsentiren.

Obwohl die Beobachtungsmethode mehrere Fehlerquellen einschliesst, so genügt doch ein Blick auf Curven, um folgende Sätze als sicher begründet zu erkennen:

1. Die Löslichkeit des Salpetersäure-Goldnitrats in Salpetersäure einer bestimmten Concentration wächst für jede Concentration innerhalb des hier in Frage kommenden Temperaturintervalls stetig mit steigender Temperatur.

2. Die Löslichkeit erreicht für jede constante Temperatur bei einer gewissen Concentration des Lösungsmittels ein Minimum, so dass das Salz sowohl in stärkerer, als auch in schwächerer Salpetersäure bedeutend löslicher ist.

3. Dieses Minimum der Löslichkeit wird bei um so höherer Concentration der Säure erreicht, je höher die Temperatur ist.

Bei unserer heutigen Kenntniss von der Natur der Lösungen und Flüssigkeitsmischungen erscheint es kaum möglich, sich eine Vorstellung über die Ursachen jener auffallenden Löslichkeitsverhältnisse zu bilden. Entweder, dieselben sind in der Molecularbeschaffenheit der Mischungen von Salpetersäure mit Wasser begründet, in welchem Falle sich auch bei anderen Salzen, die sowohl in Wasser als in Salpetersäurehydrat leicht löslich sind, wie z. B. Kalium- oder Ammoniumnitrat, ähnliche Erscheinungen finden müssten — und hierüber liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor —; oder aber, jene Erscheinungen beruhen darauf, dass die Molecüle des Goldsalzes durch eine kleine Menge in dem Lösungsmittel vor-

handenen Wassers zum Theil, und durch eine grössere Menge sämmtlich eine Zersetzung in Molecüle anderer Salze erfahren. Um dies zu verdeutlichen, ist zunächst vorauszuschicken, dass, wenn man aus den Zahlen der Tabelle berechnet, wie viel Salz von 100 Thln. Salpetersäurehydrat gelöst wird, wenn (die Constanz der Temperatur vorausgesetzt) nach einander ausserdem 5, 10, 15 u. s. w. Thl. Wasser zugegen sind, zwar eine geringe Verschiebung der Löslichkeitsminima hervortritt, an der Giltigkeit der oben ausgesprochenen Sätze aber nicht das geringste geändert wird. Wenn wir uns daher denken, wir hätten bei einer bestimmten Temperatur 100 Thl. Salpetersäurehydrat mit Salz gesättigt, und wir fügen allmählig Wasser hinzu, so würde im selben Masse mehr und mehr Salz in fester Form ausgefällt werden müssen, bis das Löslichkeitsminimum erreicht ist; bei weiterem successivem Wasserzusatz müsste sich aber von dem gefällten Salz wieder mehr und mehr auflösen. Dieser Vorgang liesse sich dann etwa in folgender Weise interpretiren: Ein geringer Wasserzusatz veranlasst in der Flüssigkeit die Umwandlung eines Theiles der Salzmolecüle in Molecüle anderer Verbindungen, welche eine entsprechende Menge der unzersetzten Salzmolecüle aus der Lösung verdrängen, und diese Umwandlung erstreckt sich bei weiterem Wasserzusatz nicht nur auf sämmtliche in der Lösung befindliche Molecüle des Goldsalzes (Minimum der Löslichkeit), sondern auch auf die in fester Form vorhandenen, von welch letzteren so viele Molecüle zersetzt werden, als erforderlich sind, um die Säure der betreffenden Concentration mit den Zersetzungsproducten zu sättigen[1]).

Für letztere Hypothese könnte als Stütze der etwas bräunliche Farbenton dienen, den die Lösungen des Salzes in 50procentiger Säure zeigen, während die Farbe der

[1]) Dies würde nicht ausschliessen, dass letztere sich bei Temperaturerniedrigung wieder zu Krystallen des ursprünglichen Salzes vereinigen.

Lösungen in hoch concentrirter Säure eine rein gelbe ist; auch das Hinaufrücken des Löslichkeitsminimums (nach der Seite der stärkeren Concentration) bei steigender Temperatur würde dafür sprechen.

In naher Beziehung zu vorstehender Erörterung steht die Frage: welche Wassermenge ist unter verschiedenen Umständen erforderlich, um in einer Lösung des Goldsalzes in Salpetersäure eben einen Niederschlag von Goldhydroxyd, bezüglich von basischem Nitrat hervorzubringen?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden zahlreiche Versuche in der Weise angestellt, dass zu abgemessenen Mengen einer Lösung des Goldsalzes in Salpetersäure (24,985 gr. trockener Krystalle = 0,05 Molecüle in einer Mischung von 63 gr. = 1 Molecül HNO_3 mit 48 gr. = $^8/_3$ Molecülen Wasser gelöst) aus einer Bürette so lange Wasser gesetzt wurde, bis sich ein bleibender Niederschlag zeigte. Bei anderen Versuchen wurde vorher noch eine gemessene Menge Salpetersäure von 63,7% Hydratgehalt (1 Mol. HNO_3 auf 2 Mol. H_2O) hinzugefügt.

Wie dies vorausgesehen werden konnte, ist das erforderliche Wasserquantum abhängig:

1. von der Temperatur,
2. von der Dauer der Einwirkung,
3. von der relativen Menge Salpetersäurehydrat gegenüber der Goldsalzmenge,

derartig, dass mit einem Wachsen des letzteren Factors auch die zur Zersetzung erforderliche Wassermenge wächst, mit einer Zunahme der beiden ersteren dagegen abnimmt.

Fügt man zu der erwähnten Probelösung bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählig Wasser, so erhält man eine röthlich-schwarzbraune klare Flüssigkeit, die sich, wenn möglichst wenig Wasser verbraucht wurde, auch nach 18stündigem Stehen nicht trübt, wenn aber mehr Wasser zugesetzt war, nach kürzerer oder längerer Zeit

zu einer steifen rothbraunen Gallerte erstarrt. Setzt man zu der klaren Lösung langsam mehr Wasser, so beginnt die Flüssigkeit beim Schütteln zu schäumen und trübt sich bald darauf.

Wird die Probelösung mit einer grösseren Wassermenge auf einmal versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit stark, wodurch die Ausscheidung eines Niederschlages bedeutend früher eintreten kann.

In höherer Temperatur sind die der Zersetzung vorangehenden Farbenänderungen, wie auch die Farben der Niederschläge wenig verschieden von den vorigen. Wird aber noch Salpetersäure von 63,7% hinzugefügt, so entstehen bei langsamem Wasserzusatz vor der Ausscheidung eines Niederschlages Flüssigkeiten, die zuerst von der Farbe des rothen Portweins um so heller werden, je mehr Salpetersäure zugesetzt wurde, bis zuletzt vor Eintritt einer Trübung keine Farbenänderung sichtbar wird. Die entstehenden Niederschläge werden im selben Masse heller und nehmen die dichtere Beschaffenheit der feinkrystallinischen Modification des Goldhydroxyds an. Dabei bedeckt sich besonders in höherer Temperatur, dort, wo das zugesetzte oder verdampfte und wieder condensirte Wasser mit der Flüssigkeit zusammentrifft, die Gefässwand mit einer dünnen Haut des Niederschlages, welche sich zwar zum Theil wieder loslöst, aber in Form kleiner Flittern in der Flüssigkeit vertheilt bleibt, lange bevor der eigentliche Zersetzungspunkt erreicht ist.

Alle diese Vorgänge machen es fast unmöglich, mit irgend welcher Sicherheit die Grenzverhältnisse von Goldsalz, Salpetersäure und Wasser anzugeben, bei welchen die Ausscheidung eines Niederschlages eintritt. Die gefundenen Verhältnisszahlen der nachstehenden Reihe für Temperaturen von 18 und 100° und einige Einwirkungszeiten sind daher nur als grobe Annäherungen an die Wirklichkeit anzusehen.

Versuchs-Nr.	Temperatur °C.	Zeit der Einwirkung	Auf 1 Mol. Goldsalz Molecüle HNO_3	Auf 1 Mol. Goldsalz Molecüle H_2O	Gewichtsthl. $HAu(NO_3)_4.3H_2O$	nicht mehr ganz gelöst in 100 Thl. Säure von
1	18	15 Min.	20	257	8,5	21,4 % HNO_3
2	„	18 Stunden	20	165	11,8	29,8 „
3	100	15 Min.	20	117	14,8	37,4 „
4	18	ca. 20 Min.	40	437	4,8	24,3 „
5	„	18 Stunden	40	221	7,7	39,5 „
6	100	20 Min.	40	238	7,4	37,1 „
7	„	„	60	372	4,8	36,1 „
8	„	„	80	523	3,5	34,9 „
9	„	„	100	674	2,7	34,1 „
10	„	„	150	1163	1,6	31,1 „
11	„	„	200	1719	1,1	28,9 „
12	„	„	300	3057	0,7	25,6 „
13	„	„	500	6236	0,3	21,9 „

Die Zahlen der vorletzten Kolumne bedeuten diejenigen Mengen Goldsalz, welche wenigstens in 100 Thl. Säure der daneben angegebenen Stücke aufzulösen sind, damit sich die Lösung bei einem minimalen Wasserzusatz unter den betreffenden Verhältnissen trübe; würde weniger Salz aufgelöst werden sein, so könnte die Lösung mit einer bestimmten Wassermenge versetzt werden, ohne dass Trübung erfolgte. Andrerseits würden sich in Säure der gleichen Stärke in manchen Fällen (vergl. Vers. 3 und 6) aber auch grössere Mengen Salz klar auflösen lassen, ohne dass die Lösung die Eigenschaft verlieren würde, durch den geringsten Wasserzusatz getrübt zu werden.

Hiernach scheint die Wassermenge, welche zur Zersetzung der Lösung einer bestimmten Menge Goldsalz in Salpetersäurehydrat erforderlich ist, *ceteris paribus* zuerst proportional der vorhandenen Salpetersäuremenge, bei steigenden Mengen der letzteren aber in immer stärkerem Masse zu wachsen. Das Wort Zersetzung ist hier selbstverständlich in obigem Sinne zu nehmen, denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in den vor Abscheidung eines Niederschlages entstehenden dunkel gefärbten, aber klaren Flüssigkeiten die Molecüle des Goldsalzes nicht mehr als solche vorhanden sind.

Das Salpetersäure-Goldnitrat bildet mit den in Salpetersäurehydrat leicht löslichen Nitraten einwerthiger Metallradicale zwei Reihen von Doppelsalzen: $\overset{I}{R}\overset{III}{Au}(NO_3)_4$ und $H\overset{I}{R}_2\overset{III}{Au}(NO_3)_6$, die aus salpetersaurer Lösung, frei von Krystallwasser, in schönen Krystallen anschliessen. Diese beiden Arten von Doppelsalzen sollen hier der Kürze halber als normale und saure unterschieden werden. Ausserdem scheinen noch einige intermediäre Doppelsalze zu existiren, von denen weiter unten die Rede sein wird. Zu den einwerthigen Metallradicalen, welchen die beregte Eigenschaft zukommt, gehören: das Kalium, Rubidium, Thallium, sowie das Ammonium[1]). Das Thallium bildet insofern eine Ausnahme, als von demselben aus später darzulegenden Gründen wahrscheinlich nur das normale Salz $TlAu(NO_3)_4$ existenzfähig ist.

Das Natriumnitrat, obwohl keineswegs ganz unlöslich in Salpetersäurehydrat, geschweige denn in schwächerer Säure[2]), ist zu Folge der verschiedenartigsten Versuche nicht fähig, mit dem Goldnitrat ein Doppelsalz zu bilden; ebenso wenig gelang die Darstellung solcher mit den in concentrirter Salpetersäure (67 bis 90% Hydratgehalt) leichtlöslichen Nitraten zweiwerthiger Metalle, als Magnesium, Zink, Nickel und Mangan[3]). Aus den mit Goldsalzlösung gemischten Lösungen aller dieser Nitrate krystallisirten stets beide Bestandtheile getrennt aus: bei dem Natriumnitrat zuerst dieses und dann das Salpetersäure-Goldnitrat, bei den übrigen, wo die Krystallisation

[1]) Es sind dies die nämlichen 4 Radicale, deren Nitrate sich nach Ditte, Jahresb. f. 1879 S. 221 nach Ann. chim. phys. [5] 18 S. 320, mit Salpetersäure bei niederer Temperatur zu sauren Salzen verbinden, welche Nitrate er desshalb zum Unterschiede von den übrigen, denen diese Eigenschaft abgeht, als I. Classe zusammenfasst.

[2]) Nach Schulz, Jahresb. f. 1869 S. 229 löst sich 1 Thl. $NaNO_3$ bei 20° in 66 Thl. HNO_3 und in 32 Thl. Säure von 70%.

[3]) Ditte's II. Classe der Nitrate.

gewöhnlich erst bei starker Abkühlung der über Aetzkalk und Kalihydrat verdunsteten Lösung begann, beide Bestandtheile gleichzeitig. Nur beim Magnesium wurden bei einem Versuch Krystalle von zweifelhafter Natur erhalten: 8 gr Salpetersäure-Goldnitrat (2 Molecüle) und 0,32 gr geglühte Magnesia (1 Molecül), in etwa 10 gr Salpetersäure von 90% Hydragehalt gelöst, wurden zur Verdunstung in den Exiccator gestellt. Nach längerer Zeit waren neben langen farblosen Nadeln von Magnesiumnitrat grosse goldgelbe, sehr zerfliessliche, anscheinend homogene Prismen auskrystallisirt, die nach ihrer chemischen Zusammensetzung (gefunden 36,01% Au und 3,06% Mg oder nahezu 3 Atome Au auf 2 Atome Mg) als unreines Doppelsalz hätten gelten können, doch halte ich es für wahrscheinlicher, dass dieselben nichts als Aggregate von durcheinander gewachsenen Krystallen beider Nitrate darstellten.

Es sollen nun die oben erwähnten Doppelsalze, sowie einige andere Verbindungen, die im Laufe dieser Untersuchung erhalten wurden, näher besprochen werden.

1. KALIUMSALZE.

Von diesen ist das saure Kaliumsalz $HK_2Au(NO_3)_6$ bereits in der citirten Abhandlung S. 365 beschrieben worden; doch ist hier zunächst in den Angaben über seine Bildungsweise ein Irrthum zu berichtigen, der sich daselbst in Folge eines Rechenfehlers eingeschlichen hat. Bei den Versuchen, das normale Salz zu erhalten, waren nämlich damals 17,5 gr Salpetersäure-Goldnitrat mit 6,57 gr Kaliumnitrat in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. aufgelöst worden. Diese Gewichtsverhältnisse entsprechen aber nicht gleichen Molecülen beider Salze, wie dort angegeben, sondern es kamen auf 1 Molecül des Goldsalzes 1,86 Molecüle Kaliumnitrat. Als darauf in den angeschossenen Krystallen auf

1 Atom Gold 2 Atome Kalium gefunden waren, wurden in der Mutterlauge noch 5,1 gr Kaliumnitrat aufgelöst und daher abermals eine reichliche Menge reiner Krystalle des sauren Salzes erhalten, während bei thatsächlicher Einhaltung des beabsichtigten Molecularverhältnisses höchst wahrscheinlich das normale Salz entstanden wäre.

Das normale Kaliumsalz $KAu(NO_3)_4$ bildet sich stets, wenn gleiche Moleculargewichte Salpetersäure-Goldnitrat und Kaliumnitrat (5 Thl. Goldsalz auf 1 Thl. KNO_3) in möglichst wenig hoch concentrirter Salpetersäure von 80 bis 100% Hydratgehalt in der Wärme gelöst werden, und man die Lösung erkalten, oder bei Anwesenheit von mehr Salpetersäure über Aetzkalk und Alkalihydrat verdunsten lässt. Sowohl beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung, als auch beim Verdunsten der kalt gesättigten, schiesst das Salz vollständig rein in schönen goldgelben, stark glänzenden rhomboëdrischen Krystallen an, die auf unglasirtem Porcellan im Exsiccator von anhängender Mutterlauge zu befreien und nach Entfernung der Porcellanplatte daselbst zu trocknen sind. Aus Salpetersäure der angegebenen Stärke, auch aus 75procentiger Säure, lässt sich das Salz beliebig oft umkrystallisiren, ohne Zersetzung zu erleiden, wenn man für Abhaltung reducirender Gase Sorge trägt.

Zur Darstellung dieses Salzes, sowie aller folgenden Doppelsalze, wägt man die betreffenden Nitrate zweckmässig in einem Kolben ab, fügt die nöthige Menge Salpetersäure hinzu und erwärmt den mit einem Uhrglase bedeckten Kolben unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis alle Salze gelöst sind. Dann lässt man denselben in gelinder Wärme stehen, bis sich etwa vorhandenes metallisches Gold abgesetzt hat und giesst die kläre Lösung in eine Krystallisirschale ab.

Das zu den folgenden Analysen verwandte Kaliumsalz war auf solche Weise dargestellt, durch Lösen von 10 gr Salpetersäure-Goldnitrat und 2 gr Kaliumnitrat in

15 gr Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht. Die Krystalle wurden nach 28stündigem Liegen auf Porcellan noch 24 Stunden im Exsiccator getrocknet:

1. 1,5080 gr Salz gaben durch Reduction mit Oxalsäure 0,6132 gr Au und das Filtrat nach dem Verdampfen zur Trockne, Schmelzen, Erwärmen mit Salpetersäure und nochmaligen Schmelzen 0,3074 gr KNO_3.
2. 1,8489 gr Salz gaben auf gleiche Weise reducirt 0,7500 gr Au und das Filtrat durch Verdampfen mit Schwefelsäure 0,3294 gr K_2SO_4.

	Berechnet für $KAu(N_3O_4)$		gefunden 1.	2.
K	39,0	8,08	7,88	7,99
Au	196,2	40,64	40,66	40,57
$4NO_3$	247,6	51,28	—	—
	482,8	100,00		

In dieser Verbindung mit Kaliumnitrat besitzt das Goldnitrat eine bei weitem grössere Beständigkeit, als in seiner Verbindung mit Salpetersäure. Von Wasser wird das Kaliumsalz zwar zersetzt, gleich allen übrigen Sauerstoffsalzen des Goldes und es zieht in feuchter Luft unter Bräunung Wasser an, aber seine Lösung in concentrirter Salpetersäure lässt sich bei 100° bis fast zur Trockne verdampfen, ohne dass Ausscheidung des schwarzen basischen Goldnitrats erfolgt. Erst wenn die Krystalle längere Zeit bei Luftzutritt einer Temperatur von 105 bis 110° ausgesetzt werden, bedecken sie sich oberflächlich mit einer schwärzlichen Kruste.

Das saure Kaliumsalz unterscheidet sich äusserlich von dem vorigen durch seine etwas hellere Farbe und besonders durch die lamellare Structur der grösseren tafelförmigen Krystalle; bei kleineren Krystallen der Salze lässt sich dagegen gewöhnlich durch den Augenschein nicht bestimmen, welches von beiden vorliegt, da die Winkel, unter welchen die Basiskanten der dünnen Blättchen des sauren Salzes zusammenstossen, nur wenig ver-

schieden sind von denjenigen an den Rhombenflächen des normalen Salzes. Dieser Umstand trat bei einigen Versuchen, welche die Ermittlung der zur Entstehung der beiden Salze nöthigen Bedingungen zum Zweck hatten, in sofern störend in den Weg, als fast jedesmal die Natur der erhaltenen Krystalle durch Bestimmung des Goldgehaltes festgestellt werden musste.

Für die Bildung der beiden Salze ist ausser der Stärke der als Lösungsmittel dienenden Säure selbstredend in erster Linie das Gewichtsverhältniss zwischen Salpetersäure-Goldnitrat und Kaliumnitrat massgebend; aber auch der Sättigungsgrad der Lösung, oder was in den meisten Fällen dasselbe besagt, die Temperatur, bei welcher die Krystallisation beginnt, kommt dabei in Betracht. Endlich können die Umstände durch die zuweilen auftretende Bildung übersättigter Lösungen noch subtilere werden. Die erwähnten Versuche wurden durchweg mit farbloser Salpetersäure von 1,50 bis 1,51 spec. Gewicht[1]) angestellt.

Als in möglichst wenig dieser Säure bei etwa 80° die beiden Componenten im Verhältniss von 1 Mol. $Au(NO_3)_3$ auf 2,58 Mol. Kaliumnitrat (in Form gewogener Mengen der beiden Doppelsalze und von KNO_3) aufgelöst wurden, krystallisirte beim Erkalten zunächst das normale Salz. Beim Herausnehmen der Krystalle aus der Lösung bedeckten sich dieselben mit feinen Blättchen des sauren Salzes, und beim Verdunsten der Mutterlauge bei etwa 22° C schoss nunmehr das letztere an. Da die angewandten Mengen der Componenten bekannt waren, so liess sich aus dem Gewicht des auskrystallisirten normalen Salzes annährend berechnen, dass das saure Salz erst zu krystallisiren begann, nachdem das Molecularverhältniss von $Au(NO_3)_3 : KNO_3 = 1 : 7$ geworden war. Bei einem anderen

[1]) Solche lässt sich am einfachsten darstellen, indem man ein Becherglas zu $^1/_6$ mit stärkster rother rauchender Säure füllt und unter fortwährendem starken Umrühren mit einem Glasstabe auf dem Wasserbade bei 78 bis 80° erhält. Nach erfolgter Entfärbung ist rasch abzukühlen.

Versuch wurde das saure Salz dagegen schon von vornherein beim Erkalten einer bei 80° nicht ganz gesättigten Lösung gebildet, welche auf 1 Mol. $Au(NO_3)_3$: 5,5 Mol. KNO_3 hielt, und zwar in Form sehr schöner derber Tafeln. Bei Anwendung von 10,6 Mol. KNO_3 auf 1 Mol. $Au(NO_3)_3$ wurde endlich das saure Salz in Form eines Magma's kleiner äusserst dünner rhombischer Blättchen abgeschieden.

Während wir also oben gesehen hatten, dass bei Anwendung von Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. sogar schon weniger als 2 Molecüle KNO_3 auf 1 Mol. $Au(NO_3)_3$ (nämlich 1,86 Mol.) zur Bildung des sauren Salzes ausreichend waren[1]), scheinen bei Lösungen in Säure von 1,5 spec. Gew. wenigstens 5 Molecüle Kaliumnitrat dazu erforderlich zu sein.

Wenn dagegen reine Krystalle des sauren Salzes in der stärkeren Säure bei höherer Temperatur aufgelöst werden, so entstehen beim Erkalten intermediäre Salze, von denen eines, nämlich $2[KAu(NO_3)_4] + HK_2Au(NO_3)_6$ sicher existirt, ein zweites $KAu(NO_3)_4 + HK_2(NO_3)_6$ aber mit grosser Wahrscheinlichkeit.

Ein Salz von letzterer Zusammensetzung wurde in undeutlichen körnigen Krystallen erhalten durch Erkaltenlassen und 24stündiges Verdunsten einer bei etwa 50 bis 60° gesättigten Lösung des sauren Salzes in Salpetersäure von 1.50 spec. Gew. Eben wegen jener nicht deutlich ausgeprägten Krystallform ist noch durch fernere Versuche zu bestätigen, dass kein Salzgemenge vorlag.

Bei der Analyse gaben 1,5692 gr der wie gewöhnlich getrockneten Krystalle 0,5479 gr Au und 0,4142 gr KNO_3.

[1]) Von der geringen Verdünnung der Säure durch das Krystallwasser des Salpetersäure-Goldnitrats ist hier abgesehen.

	Berechnet für $KAu(NO_3)_4 + HK_2Au(NO_3)_6$		gefunden
H	1,0	0,09	—
3 K	117,0	10,36	10,21
2 Au	392,4	34,74	34,92
10 NO_3	619,0	54,81	—
	1129,4	100,00	

Das Kaliumsalz $2[KAu(NO_3)_4] + HK_2Au(NO_3)_6$ schied sich aus einer bei 100° fast ganz gesättigten Lösung des sauren Salzes in Säure von 1,5 spec. Gew. plötzlich aus, nachdem die erkaltete und nun stark übersättigte Lösung 2 Stunden im Exsiccator gestanden hatte.

Das Salz bildet mikroskopische 4seitige Prismen mit sehr schrägen Endflächen.

Der dicke Krystallbrei wurde durch Absaugen nach Möglichkeit von der Mutterlauge befreit und nach Liegen auf Porcellan und Trocknen im Exsiccator der Analyse unterworfen: Einige Krystalle im Proberöhrchen mit trockenem Natriumcarbonat erhitzt gaben einen geringen Wasserstoffgehalt zu erkennen.

1. 1,0578 gr Salz gaben mit Oxalsäure 0,3897 gr Au.
2. 0,9359 gr Salz ebenso 0,3461 gr Au und 0,2250 gr KNO_3.
3. 1,2638 gr Salz ebenso 0,4673 gr Au und 0,3106 gr KNO_3.

	Berechnet für $2[KAu(NO_3)_4] + HK_2Au(NO_3)_6$		gefunden 1.	2.	3.
H	1,0	0,06	—	—	—
4 K	156,1	9,68	—	9,30	9,50
3 Au	588,6	36,51	36,84	36,98	36,98
14 NO_3	866,5	53,75	—	—	—
	1612,2	100,00			

Diese beiden intermediären Salze können sich aus dem sauren Salz durch Abspaltung von Salpetersäurehydrat und Kaliumnitrat nach folgenden Gleichungen bilden:

$$2\,[HK_2Au(NO_3)_6] = HNO_3 + KNO_3 + \underset{\text{erstes Salz}}{HK_3Au_2(NO_3)_{10}}$$

und

$$6[HK_2Au(NO_3)_6] = 4HNO_3 + 4KNO_3 + \underset{\text{zweites Salz.}}{2[HK_4Au_3(NO_3)_{14}]}.$$

In der Mutterlauge des zweiten Salzes war das in Freiheit gesetzte Kaliumnitrat über das noch in Lösung verbliebene Goldnitrat so überwiegend, dass beim Verdunsten der ersteren auf einem Uhrglase wieder Krystalle des sauren Salzes anschossen, während am Rande reines Kaliumnitrat efflorescirte.

2. RUBIDIUMSALZE.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Rubidiumnitrat war durch genaues Ausfällen einer Chlorrubidiumlösung mit Silbernitrat und Erhitzen des Verdampfungsrückstandes bis zur beginnenden Schmelzung dargestellt worden. Das Chlorrubidium war aus der chemischen Fabrik von SCHUCHARDT in Görlitz bezogen und bestand, wie durch sorgfältige Bestimmung seines Chlorgehalts ermittelt war, aus

Chlorrubidium	98,77%
Chlorkalium	1,23 „
	100,00%.

Demnach musste das daraus dargestellte Nitrat mit 1.3% Kaliumnitrat verunreinigt sein, eine Verunreinigung, die bei den Versuchen nicht weiter berücksichtigt wurde.

Das normale Rubidiumsalz $RbAu(NO_3)_4$ entsteht ähnlich wie das normale Kaliumsalz durch Krystallisation einer Lösung gleicher Moleculargewichte Salpetersäure-Goldnitrat und Rubidiumnitrat in hochconcentrirter Salpetersäure, doch ist seine Bildung weder in solchem Masse an die Concentration der Säure, noch an die Einhaltung dieses Molecularverhältnisses gebunden. Sehr

schöne und vollständig reine Krystalle des Salzes wurden erhalten durch Lösen von 7,5 Thl. Salpetersäure-Goldnitrat und 2,25 Thl. Rubidiumnitrat (gleiche Moleculargewichte) in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. bei 70 bis 80°, wozu bei dieser Temperatur etwa 12 Thl. Säure erforderlich waren. Von dem beim Erkalten angeschossenen Krystallen wurde ein Theil wie früher zur Analyse getrocknet und die Mutterlauge mit den übrigen in den Exsiccator zur Verdunstung gestellt, wobei sich die Krystalle unter besserer Entwicklung ihrer Flächen bedeutend vergrösserten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1. 1,6217 gr Salz gaben mit Oxalsäure reducirt 0,6025 gr Au und 0,4443 gr $RbNO_3$.
2. 1,8663 gr Salz gaben durch Verdampfen mit Salzsäure und Füllung mit schwefliger Säure 0,6926 gr Au und 0,4654 gr Rb_2SO_4.

	Berechnet für $RbAu(NO_3)_4$		gefunden 1.	2.
Rb	85,2	16,11	15,87	15,96
Au	196,2	37,09	37,15	37,11
$4NO_3$	247,6	46,80	—	—
	529,0	100,00.		

Das Salz bildet durchsichtige, gelbe, sehr flächenreiche Prismen (an einem Krystall wurden in der Prismenzone 9 Flächen und an einem Ende 5 Flächen gezählt) von etwa der gleichen Beständigkeit wie das Kaliumsalz.

Bei der ungemein grossen Aehnlichkeit, welche das Rubidium in seinen Verbindungen mit den correspondirenden Kaliumverbindungen zeigt, stand zu erwarten, dass gleich den normalen auch die sauren Golddoppelsalze unter ähnlichen Verhältnissen entstehen müssten, dies ist aber durchaus nicht der Fall, denn wenn man wie bei der Darstellung des sauren Kaliumsalzes 2 Moleculargewichte

Rubidiumnitrat und 1 Moleculargewicht Salpetersäure-Goldnitrat bei 70 bis 80° in wenig Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auflöst, so erhält man beim Erkalten nur das normale Salz, wenn auch in etwas anderer Form. Die hier meist ziemlich kleinen Prismen verwachsen nämlich gewöhnlich in eigenthümlicher Weise zu grösseren Säulen, indem dieselben durch parallele Aneinanderlagerung den mittleren Theil der Säule bilden, sich dagegen an den Enden der letzteren fächer- oder borstenartig ausbreiten. In einem so erhaltenen Präparat wurde bei der Analyse 36,34% Gold und 16,55% Rubidium gefunden; dem Salz haftete daher, wie leicht erklärlich, noch etwas Rabidiumnitrat an.

Bei Anwendung von Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. und einem Molecularverhältniss von 1 $Au(NO_3)_3$: 4 $RbNO_3$ krystallisirte anfangs ebenfalls das normale Salz aus, in Form kleiner Nadeln und noch stärker verunreinigt mit Rubidiumnitrat (in dem durch Absaugen gereinigten Salze gefunden: 35,07% Gold und 17,48% Rubidium). Erst als sich nach 24stündigem Stehen im Exsiccator soviel normales Salz abgeschieden hatte, dass in der Flüssigkeit ein Molecularverhältniss von 1 $Au(NO_3)_3$: circa 20 $RbNO_3$ erreicht war, begann das saure Rubidiumsalz $HRb_2Au(NO_3)_6$ auszukrystallisiren, wie vorauszusehen war, nach dem Trocknen stark mit Rubidiumnitrat verunreinigt; aber unter solchen Umständen war an ein Umkrystallisiren des Salzes aus Salpetersäure natürlich nicht zu denken und ausserdem wurde wenig mehr als die zur Analyse erforderliche Menge erhalten.

Die durch Absaugen gereinigten und wohl getrockneten Krystalle ergaben folgende analytische Zahlen:

1. 0,8663 gr lieferten durch Reduction mit Oxalsäure 0,2128 gr Au und 0,3810 gr $RbNO_3$.
2. 1,0259 gr Salz gab durch Behandlung mit Salzsäure und Reduction mit schwefliger Säure 0,2515 gr Au und 0,3991 gr Rb_2SO_4.

	Berechnet für $HRb_2Au(NO_3)_6$		gefunden 1.	2.
H	1,0	0,13	—	—
2 Rb	170,4	23,06	25,48	24,90
Au	196,2	26,55	24,56	24,51
$6NO_3$	371,4	50,26	—	—
	739,0	100,00		

Das Salz bildet hellgelbe, dünne, rhombische, hexagonale oder octogonale Blättchen von starkem Glanz, die meist in unregelmässiger Lage auf einander gewachsen sind.

Da, wie oben gezeigt wurde, unter gleichen Verhältnissen bei dem Kalium das saure und bei dem Rubidium das normale Salz entsteht, so fragte es sich: was geschieht nun, wenn die Nitrate beider Metalle unter den betreffenden Umständen zusammen mit dem Goldnitrat zur Krystallisation gebracht werden, und lässt sich dieses verschiedene Verhalten nicht zu einer Scheidung des Kaliums und Rubidiums verwerthen?

Der folgende Versuch gibt Aufschluss über diese Fragen. 0,30 gr Rubidiumnitrat und 3,00 gr Kaliumnitrat wurden mit 8,43 gr Salpetersäure-Goldnitrat, einer gerade ausreichenden Menge, um mit dem Rubidium das normale und mit dem Kalium das saure Salz zu bilden, in 18,6 gr Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. in der Wärme aufgelöst und die klare Lösung zur Krystallisation gestellt. Es schossen zuerst Prismen von der Form des normalen Rubidiumsalzes an, dann kamen rhombische Blättchen und später grössere Tafeln, genau vom Aussehen des sauren Kaliumsalzes. Sobald als die Blättchen sich zeigten, goss man die Mutterlauge ab und trocknete die Krystalle auf unglasirtem Porzellan. Nach dem Aussuchen einiger noch beigemengter Blättchen, war das Gewicht der trockenen Krystalle 4,87 gr. Da das angewandte Rabidiumnitrat aber nicht mehr als 1,08 gr des normalen Golddoppelsalzes liefern konnte, so war sofort zu ersehen, dass in den Prismen, obwohl diese in ihrem Aussehen völlig dem normalen

Rubidiumsalze glichen, doch das Kaliumnitrat bei weitem über das Rubidiumnitrat überwiegen musste.

Das ganze Quantum der Krystalle wurde in 10,5 gr Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. aufgelöst und nun schossen im Exsiccator neben einander wieder Prismen, gleich den obigen, und merkwürdiger Weise nicht das saure, sondern das normale Kaliumsalz in schönen Rhomboëdern an. Die Verdunstung wurde fortgesetzt, bis die Flüssigkeit auf ein kleines Volum concentrirt war, die Krystalle wie früher getrocknet und die Rhomboëder ausgelesen. Es wurden erhalten 0,3391 gr rhomboëdrische Krystalle die zu einer Analyse verwandt wurden und 2,40 gr. Prismen.

Die ersteren lieferten mit Oxalsäure 0,1372 gr Au und 0,0721 gr Alkalinitrat. Dieses gab durch Verdampfen mit Platinchlorid 0,1763 gr Platindoppelsalz, während 0,0721 gr KNO_3 theoretisch 0,1731 gr PtK_2Cl_6 geben mussten. Daraus folgt die Abwesenheit von Rubidium und das Salz enthielt 40,46% Au und 8,22% K, während die Formel $KAu(NO_3)_4$ 40,64% Au und 8,08% K verlangt.

Die obigen 2,40 gr Prismen wurden hierauf in dem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gelöst und nochmals umkrystallisirt. Diesmal waren unter den angeschossenen Prismen keine Rhomboëder bemerkbar. Nach einigen Tagen wurde die Verdunstung unterbrochen, da sich am Rande der Schale Efflorescenzen bildeten, die so gut wie vollständig abgesondert werden konnten. Dieselben erwiesen sich unter dem Mikroscop als ein Aggregat sehr kleiner büschelförmig gruppirter Prismen der früheren Form, vermengt mit schlecht ausgebildeten rhomboëdrischen Kryställchen. Das Gewicht der rein aussehenden prismatischen Krystalle, die nunmehr analysirt wurden, betrug 1,29 gr. 1,2610 gr Salz lieferte durch Reduction mit Oxalsalsäure 0,4956 gr Gold und 0,2918 gr Alkalinitrate, ferner letztere durch Verdampfung mit Platinchlorid und Reduction der Platinsalze in Wasserstoff 0,2526 gr Platin.

Daraus folgt eine Zusammensetzung der Prismen, welche sich durch die Formel $3\,KAu(NO_3)_4 \cdot RbAu(NO_3)_4$ ausdrücken lässt.

	Berechnet		gefunden
$4\,Au(NO_3)_3$	1527,6	77,25	76,50
$3\,KNO_3$	302,7	15,31	15,36
$RbNO_3$	147,1	7,44	7,27
	1977,4	100,00	99,13

Ob vorstehendes Salz mit gerade diesem Atomverhältniss zwischen Kalium und Rubidium als ausgesprochenes chemisches Individuum anzusehen ist, erscheint um so fraglicher, als, wie eine einfache Ueberlegung zeigt, die zuerst erhaltenen Prismen noch bedeutend reicher an Kalium gewesen sein mussten; denn wenn in diesen Prismen deren Gewicht 4,87 gr betrug, auch das sämmtliche Rubidium-Goldnitrat enthalten gewesen wäre, das überhaupt aus dem angewandten Rubidiumnitrat entstehen konnte, so hätten dieselben bestehen müssen aus

Kaliumgoldnitrat	3,79 gr
Rubidiumgoldnitrat	1,08 gr
	4,87 gr,

was einem Atomverhältniss von K : Rb = 3,85 : 1 entsprechen würde; da indessen (von den unvermeidlichen Verlusten ganz abgesehen) sehr wahrscheinlich ein Theil des Rubidiums in der ersten Mutterlauge verblieben war, so ist ein noch grösserer Kaliumgehalt jener Krystalle anzunehmen.

Es ist nicht wohl möglich, die prismatischen Krystalle aller 3 Anschüsse bei ihrer augenscheinlich homogenen Beschaffenheit als Agglomerate von durcheinander gewachsenen Krystallen des Kalium- und Rubidiumgoldnitrats anzusprechen; wenn aber zwei Salze von so verschiedener Krystallform, wie diese, in wechselnden Verhältnissen zusammen krystallisiren: kann da von Isomorphismus gesprochen werden, selbst wenn die Krystalle der Componenten demselben System angehören sollten? Eine Erörterung

dieser Frage erscheint [illegible] einlässliche krystallographische Untersuchungen der Salze vorliegen.

Was nun die Anwendbarkeit dieses Krystallisationsverfahrens zu einer Scheidung der beiden Alkalimetalle betrifft, so finden wir zwar in den zuletzt erhaltenen Prismen das Rubidiumnitrat in beträchtlichem Maasse concentrirt (1 Gewthl. $RbNO_3$: etwa 2 Gewthl. KNO_3 gegen 1 : 10 in der anfänglichen Mischung); allein da nach obiger Analyse in den 1,22 gr derselben nur 0,[illegible] gr Rubidiumnitrat wieder gewonnen wurden, also von den angewandten 0,5 gr über [illegible] verloren gegangen waren, so dürfte sich wohl schwerlich auf diesem Wege eine Scheidungsmethode ausfindig machen lassen.

Bei der grossen Aehnlichkeit der sauren Golddoppelsalze beider Metalle in der Krystallform hat man allen Grund anzunehmen, dass in den rhombischen Tafeln, welche aus der ersten Mutterlauge auskrystallisirten, ebenfalls ein Theil des Kaliums durch Rubidium vertreten war. Eine nähere Untersuchung derselben konnte leider wegen Zeitmangels nicht vorgenommen werden.

3. THALLIUMVERBINDUNGEN.

Das normale Thallium[illegible] [illegible] entsteht, wenn eine in mässiger Wärme gesättigte Lösung von 1 [illegible] Thallium[illegible] und 1 bis 2 [illegible] in sehr concentrirter [illegible] oder wenn die Lösung des [illegible] in etwas mehr [illegible] versetzt wird.

Um das Salz möglichst rein zu erhalten, wird [illegible] der [illegible] [illegible] ist darauf zu achten, dass die [illegible]

sei von Untersalpetersäure und dass die Lösung nicht zu stark (höchstens bis 70°) erwärmt werde.

Analysen wurden von 3 Präparaten verschiedener Beschaffenheit ausgeführt, indem man das Gold durch Oxalsäure, oder nach Eindampfen mit Salzsäure durch schweflichte Säure reducirte, das Filtrat in der Wärme mit Natriumcarbonat oder Ammoniak schwach alkalisch machte, wieder spurweise mit Essigsäure ansäuerte und das Thallium durch Jodkalium als Jodür ausfällte. Dieses wurde auf einem bei 110° bis 115° getrockneten Filter gesammelt und mit Alkohol von 90% ausgewaschen. Kleine Mengen zuweilen durch's Filter gegangenen Jodürs wurden in Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Um die Bildung der in Alkohol schwer löslichen Alkalisulfate zu vermeiden ist der ersteren Reductionsmethode der Vorzug zu geben.

Präparat a war dargestellt durch Eintragen von 2 gr zu dünnen Scheibchen geschnittenen mettallischen Thalliums in 7 gr Salpetersäure von 1,50 spec. Gew., Erwärmen, um die gebildete Untersalpetersäure zu vertreiben und Zusatz von 5 gr Salpetersäure-Goldnitrat nebst noch 13 gr Salpetersäure. Das Salz war in kleinen gelben, sechseitigen Prismen mit mehrflächiger, aber meist schlecht entwickelter Zuspitzung angeschossen.

Präparat b und c waren gleichzeitig aus einer Lösung krystallisirt, die auf ähnliche Weise durch Lösen von 6 gr Thallium mit 5 gr Goldnitrat in der erforderlichen Menge Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. unter vorsichtigem Erwärmen bereitet war, nachdem die Flüssigkeit einige Tage im Exsiccator gestanden. Präparat b bestand aus 3 grossen, grünlich gelben kurzen tafelförmigen Krystallen von unvollständiger Ausbildung und mit fein gestreiften, aber glänzenden Flächen; Präparat c bildete kleine platte Prismen, deren Flächen durch Ankrystallisiren von Mutterlauge rauh geworden waren.

Die analytischen Zahlen waren folgende:

Präparat	Vers.-Nr.	angewandte Substanz	Au	Tl	Tl_2SO_4
a.	1.	0.0485 gr	0.2850 gr	0.4770 gr	—
	2.	0.0880 „	0.2078 „	0.4000 „	0.0030 gr
b.	3.	0.0010 „	0.1005 „	0.3300 „	—
c.	4.	1.0508 „	0.5180 „	0.5425 „	0.0020 „

	Berechnet für $TlAu(NO_3)_4$		Präp. a		b.	c.	
			gefunden				
			1.	2.	3.	4.	Mittel
Tl	203.7	31.40	31.03	30.80	31.50	31.78	31.32
Au	196.2	30.30	30.15	30.11	30.11	30.00	30.12
$4NO_3$	247.0	38.24	—	—	—	—	—
	647.5	100.00					

Unter Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen bei der Darstellung des Salzes findet nur geringe Reduction von Gold statt: wenn man aber einen grossen Ueberschuss von Thalliumnitrat auf Goldnitrat in Form einer Lösung in höchst concentrirter Salpetersäure längere Zeit auch bei Zimmerwärme, einwirken lässt, oder die Lösung auf 100° erhitzt, so wird der grösste Theil des Goldes reducirt unter Bildung einer entsprechenden Menge von Thalliumtrioxydnitrat:

$$3\,TlNO_3 + 2\,Au(NO_3)_3 = 3\,Tl(NO_3)_3 + 2\,Au.$$

Diese Umsetzung findet bei weitem rascher und vollständiger statt, wenn die Nitrate in Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. oder in noch schwächerer Säure gelöst werden, worauf die Beimischung des Wassers zu der Kochsalzlösung geschlossen werden kann. Hingegen wurde auch eine geringe Reduction von Gold auf der Oberfläche trockener Krystalle beobachtet, als diese im Exsiccator einige Stunden über Schwefelsäure aufgestellt waren, wodurch dieselben einen schönen braunfarbenen Schimmer annahmen. Gegen die Nothwendigkeit einer Anwesenheit von Wasser spricht ferner dass, wie wir bei der Lösung des Thalliumgoldnitrates durch Wasser finden, eine mässige Lösung von

Thalliumoxydulnitrat bei Gegenwart freier Salpetersäure nicht auf Goldhydroxyd einwirkt, selbst nicht bei 100°.

Bei dieser Gelegenheit ist noch einer sonderbaren Erscheinung zu erwähnen, die man wahrnimmt, wenn grössere Krystalle des Doppelsalzes mit Wasser übergossen werden. Dabei brechen nämlich an verschiedenen Stellen der letzteren dünne wurmförmige Gebilde von Goldhydroxyd hervor, die oft bis zur Höhe von 1 cm emporwachsen.

Wegen der besprochenen Umsetzung zwischen den beiden Nitraten blieben alle Versuche, ein saures Thalliumdoppelsalz darzustellen, erfolglos; dagegen wurde bei dem Versetzen der entstandenen thalliumtrioxydhaltigen Goldlösungen in Salpetersäure von 1,50 spec. Gew.[1]) mit wenig Wasser die Entstehung eines hellgelben Niederschlages beobachtet, der sich als basische Salpetersäureverbindung der Trioxyde von Gold und Thallium erwies.

Um zu sehen, ob diese Verbindung nicht aus der Lösung in Krystallen zu erhalten wäre, wurden 3,6 gr bei 110° getrockneten Thalliumtrioxyds (etwa ein Molecular-gew. Tl_2O_3), bereitet durch Oxydation einer Oxydulsalzlösung mit Bromwasser, Fällen mit Kalilauge und sorgfältiges Auswaschen mit heissem Wasser, zusammen mit 7,5 gr Salpetersäure-Goldnitrat (2 Molecular-gew.) in etwa 23 gr Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. gelöst und im Exsiccator der Verdunstung überlassen. Zuerst kamen fast farblose Krystalle von Thalliumtrioxydnitrat und nach einigen Tagen war der Boden der Schale mit grossen, stark in die Länge gezogenen Krystallen von Salpetersäure-Goldnitrat bedeckt, die keine Spur Thallium enthielten. Die Krystalle waren jedoch eingebettet in eine hellgelbe, salbenartige Masse, gebildet durch die in der rückständigen Mutterlauge fein vertheilte Verbindung. Eine Probe der

[1]) Das Thalliumtrioxydnitrat ist in Säure dieser Stärke fast ebenso leichtlöslich, wie das Oxydulsalz und schiesst aus solcher Lösung, wenn beide Nitrate zugegen sind, vor letzterem in schönen kurzen Säulen an.

selben zeigte sich selbst in kochender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. ganz unlöslich.

Der ganze Schaleninhalt wurde mit etwa der anfänglichen Menge Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. in ein Becherglas gebracht, ein Theil der Säure im Wasserbade wieder verjagt und dann eine grosse Menge Salpetersäure von 45% Hydratgehalt hinzugefügt. Nach längerer Digestion des abgeschiedenen (wie auch des anfänglich vorhandenen) hellgelben Niederschlages mit der Flüssigkeit wurde diese durch einen mit Glaswolle in Mischung mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt und der Niederschlag 2 Tage auf unglasirtem Porcellan und dann noch ebenso lange über Aetzkalk getrocknet. Derselbe bildete darauf ein feines, hellgelbes Pulver von mikrokrystallinischer Beschaffenheit, das eine beträchtliche Menge chemisch gebundenen Wassers enthielt.

In diesem Präparat wurde nur das Gold und Thallium, wie oben durch Reduction mit Oxalsäure bestimmt:

0,5405 gr Substanz gaben 0,2942 gr Au = 54,43% und 0,2064 gr TlJ = 23,53% Tl. Diese Zahlen entsprechen einem Atomverhältniss von Tl:Au annähernd = 2:5. oder genauer = 5:12.

Nach 4stündigem Erhitzen auf 112° bis 115° hatten 0,8659 gr Substanz ohne Veränderung der äusseren Beschaffenheit 0,0396 gr oder 4,57% an Gewicht verloren. Der Rückstand war immer noch stark wasserhaltig.

Nun wurde ein zweites Präparat dargestellt, durch Lösen von 1,6 gr Thalliumtrioxyd (1 Moleculargew. Tl_2O_3) mit 10 gr des Goldnitrats (6 Moleculargew.) in möglichst wenig Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. und Fällung durch viel Salpetersäure von 40% Hydratgehalt. Der abgeschiedene hellgelbe Niederschlag war von sehr schleimiger Beschaffenheit und vollständig amorph, verlor auch diese Eigenschaft nicht nach zweitägigem Digeriren mit der Flüssigkeit bei 100°.

Derselbe wurde einige Male durch Dekantiren mit Salpetersäure von 40% ausgewaschen, wie oben abfiltrirt und auf poröses Porcellan gebracht. Dabei schrumpfte derselbe zu kleinen bräunlichen Stückchen von glänzendem Bruch zusammen, die aufs Feinste zerrieben wurden. Das bräunlich gelbe Pulver wurde 2 Tage im Vacuum über Aetznatron getrocknet und dann der Analyse unterworfen, bei welcher die Salpetersäure in früher beschriebener Weise[1]) durch Messung des beim Glühen mit Kupferoxyd und Kupfer entwickelten Stickstoffvolums bestimmt wurde.

1. 1,0017 gr Substanz gaben mit Oxalsäure 0,5671 gr Au und 0,3292 gr TlJ.
2. 1,3970 gr ebenso 0,7948 gr Au und 0,4523 gr TlJ.
3. 1,3272 gr lieferten 21,75 cc N bei 21° C und 756,5 mm. Barom. auf 0° reducirt.

Aus diesen Zahlen ergibt sich eine der Formel $6\,Au_2O_3.2\,Tl_2O_3.3\,N_2O_5.15\,H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden					Berechnet
	1.	2.	Mittel			
Tl	20,25%	19,95%	20,10%	= 22,46	Tl_2O_3	21,97
Au	56,61 „	56,89 „	56,75 „	= 63,68	Au_2O_3	63,73
N	aus 3.		1,90 „	= 7,32	N_2O_5	7,80
	aus der Differenz		—	6,54	H_2O	6,50
				100,00		100,00

Obige Formel lässt sich unter anderem schreiben

$$\overset{III}{Tl_4}O_5(NO_3)_2 + 4(\overset{III}{Au_2}O_3.NO_3) + 15\,H_2O \text{ oder}$$

$$3[\overset{III}{Au_2}O_3.(NO_3)_2] + 4\overset{III}{Tl}(OH)_3 + 9\,H_2O.$$

Nach letzterer Formel würde die Substanz als hydratische Verbindung des S. 362 der citirten Abhandlung beschriebenen basischen Goldnitrats mit Thalliumtrioxydhydrat erscheinen und der bei dem ersten Versuch erhaltene Niederschlag könnte zu Folge des gefundenen Atomverhältnisses die Zusammensetzung

[1]) Liebig's Annalen Bd. 217 S. 357.

$$3\,[\overset{III}{Au}_1O_5(NO_3)_2] + 5\,\overset{III}{Tl}(OH)_3 + x\,H_2O$$

besessen haben. Solchen Vermuthungen ist zwar nur geringer Werth beizumessen, allein die Entstehungsweise dieser Niederschläge bei einem Verdünnungsgrade der Säure, bei welchem weder das Goldnitrat, noch das Thalliumnitrat für sich eine Fällung erleidet, sowie ihre völlige Indifferenz gegen concentrirte Salpetersäure beweisen, dass wir es hier nicht bloss mit einem zufälligen Gemenge zu thun haben.

Schliesslich soll hier noch kurz eines Versuchs Erwähnung geschehen, der auf die Darstellung eines Kalium-Thallium-Goldnitrats abzielte. Gleiche Moleculargewichte Thalliumgoldnitrat und Kaliumnitrat wurden in wenig Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. bei etwa 70° aufgelöst und gaben beim Erkalten grosse Krystalle, ähnlich den oben als Präparat b des normalen Thalliumsalzes bezeichneten. Diese Krystalle lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

1,1488 gr Salz gab mit Oxalsäure 0,3698 gr Au, durch Fällung mit Jodammonium 0,4752 gr TlJ und das Filtrat 0,0459 gr K_2SO_4, woraus sich folgende procentische Zusammensetzung berechnet:

Kaliumnitrat KNO_3	4,63%
Thalliumnitrat $TlNO_3$	33,24 „
Goldnitrat $Au(NO_3)_3$	62,66 „
	100,53%

Diese Zusammensetzung entspricht derjenigen eines Thalliumgoldnitrats, in welchem ein kleiner Theil des Thalliums sehr nahe durch die äquivalente Menge Kalium vertreten ist; da aber die Krystalle trübe und von feinen Rissen durchsetzt waren, so muss es unentschieden bleiben, ob ein einheitliches Salz oder Thalliumgoldnitrat mit eingewachsenem Kaliumgoldnitrat vorlag.

4. AMMONIAKDERIVATE.

Das Ammonium verhält sich in Bezug auf die Bilddungsweise der beiden Arten salpetersaurer Golddoppelsalze ähnlich dem Kalium und Rubidium. Bei Anwendung schwächerer Salpetersäure als Lösungsmittel steht es in dieser Beziehung etwa in der Mitte zwischen beiden Alkalimetallen, bei Lösungen in stärkerer Säure dagegen erfolgt die Bildung des sauren Salzes schon bei einem geringeren Ueberschuss an Alkalinitrat als beim Kalium.

Das normale Ammoniumsalz $NH_4Au(NO_3)_4$ bildet sich stets bei Auflösung gleicher Moleculargewichte von Salpetersäure-Goldnitrat und reinem Ammoniumnitrat in farbloser concentrirter Salpetersäure, gleichviel ob von 1,4 oder 1,5 spec. Gew. und Stehenlassen der Lösung im Exsiccator. Bei der Darstellung dieses, wie auch des sauren Ammoniumsalzes ist das Hauptaugenmerk darauf zu richten, dass man die Lösungen nur sehr gelinde, nicht über 60^0, erwärmt, da in höherer Temperatur durch Platzgreifen anderer, weiter unten zu besprechender Reactionen sich schwarzbraune theerartige Zersetzungsproducte bilden, die zwar in der Flüssigkeit gelöst bleiben, von denen aber die angeschossenen Krystalle (abgesehen von der Beeinträchtigung der Ausbeute), nur schwer zu befreien sind.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmassregel wurden 2 Präparate des normalen Salzes zur Analyse dargestellt:

Präparat a durch Lösen von 10 gr Salpetersäure-Goldnitrat mit 1,6 gr Ammoniumnitrat in 10 gr Salpetersäure von 1,40 spec. Gew.

Präparat b durch Lösen der gleichen Mengen der Compenenten in etwa 11 gr Salpetersäure von 1,51 spec. Gewicht.

Vor Mittheilung der Ergebnisse der Analysen sind hier noch einige Worte über die Methoden vorauszuschicken,

welche bei der Untersuchung aller in diesem Abschnitt zu besprechender Verbindungen befolgt wurden.

Die Bestimmungen beschränkten sich meist auf die des Goldes, des Gesammtstickstoffs und des aus der Substanz erhältlichen Ammoniaks. Die Bestimmung des Stickstoffs erfolgte wie früher (vergl. S. 29) mit der kleinen Modification, dass der vordere Theil des Verbrennungsrohres mit einer 18 cm langen Schicht von stark oxydirten Kupferdrehspänen, wie solche durch den Handel zu beziehen sind und dann mit einer 36 cm langen Schicht der nämlichen, vorher im Wasserstoffstrome reducirten, Kupferspäne beschickt wurde. Eine solche Füllung reicht für etwa 15 und mehr Stickstoffbestimmungen aus, ohne dass eine Erneuerung nöthig wäre. Die Substanz wurde mit pulvrigem, durch Glühen von Kupfernitrat bereitetem, Oxyd gemischt, so, dass die Mischung im Rohre eine Länge von 13 cm einnahm.

Das Ammoniak in den fraglichen Goldverbindungen lässt sich durch directe Destillation mit Natronlauge nicht bestimmen, da ein Theil in Verbindung mit dem ausgeschiedenen Goldhydroxyd als schmutzig grünes Knallgold zurückbleibt, welches auch durch mehrstündiges Kochen mit starker Natronlauge nicht angegriffen wird; die Bestimmung gelingt aber durchweg sehr leicht, wenn man die Substanz vorher einige Stunden mit überschüssiger Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure bei Wasserbadhitze digerirt, vom reducirtem Golde abfiltrirt, und nun das Filtrat der Destillation mit Aetznatron unterwirft. Hierzu bediente ich mich mit Vortheil eines Kolbens von 5 bis 800 cc Inhalt, der bis etwa zu $^1/_3$ mit dem Filtrat erfüllt war und durch ein weites mittels Gummistopfens eingesetztes Helmrohr mit einer gut gekühlten tubilirten Vorlage, weiter mit zwei grösseren Absorptionsapparaten geeigneter Form und endlich mit einer Wasserstrahlpumpe communicirte. Durch eine zweite Durchbohrung des Gummistopfens trat ein bis nahe an den Boden des Kolbens reichendes

Glasrohr, das oberhalb zu einem U-Rohr mit etwa 20 cm langen verticalen Schenkeln umgebogen war und in einen kurzen, oben cylindrischen Trichter endete. Der mittlere Schenkel dieses Trichterrohres war nahe am oberen Ende noch zu einer hinreichend grossen Kugel aufgeblasen. Nach Beschickung der Vorlagen mit stark verdünnter Salzsäure und nach Zusammensetzung des Apparats wurde durch den Trichter die nöthige Menge 25% iger Natronlauge eingegossen, resp. eingesogen, mit etwas Wasser nachgespült und dann ein mit einer Waschflasche verbundenes Glasrohr mittels durchborten Korkes in den Trichter eingesetzt. Die Wasserflasche war zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Mit Hilfe dieser Vorrichtungen war es möglich, während der ganzen Dauer der Destillation einen langsamen, ammoniakfreien Luftstrom durch den Apparat zu saugen und dadurch das sonst so lästige Stossen vollständig zu vermeiden. Zugleich war dadurch jedwedem Ammoniakverlust durch etwaige nicht ganz luftdichte Verschlüsse vorgebeugt, da in Folge des Drucks der verschiedenen Flüssigkeitssäulen, welchen die eintretende Luft zu überwinden hatte, im ganzen Apparat ein schwaches Vacuum herrschte, welches zugleich die Austreibung des Ammoniaks erleichterte. Der Inhalt der Vorlagen wurde nach beendigter Destillation mit Platinchlorid eingedampft und der erhaltene Platinsalmiak auf einem gewogenen Filter, oder als metallisches Platin gewogen.

Die Analysen der beiden Präparate des normalen Ammoniumgoldnitrats ergaben folgende Resultate:

Präparat a.

1. 1,0940 gr Salz gaben 0,4628 gr Au und 0,2395 gr Pt.
2. 1,4209 gr Salz gaben 0,5986 gr Au und 0,2624 gr Pt.
3. 0,5945 gr Salz gaben 72,83 cc N bei 14,8°; Barom. 757,7 mm bei 15°.
4. 0,5645 gr Salz gaben 69,57 cc N bei 14,5°; Barom. 753,2 mm bei 14,5°.

Präparat b.

1. 1,8462 gr Salz gaben 0,7830 gr Au und 0,8954 gr $(NH_4)_2PtCl_6$.
2. 1,6772 gr Salz gaben 0,7123 gr Au und 0,8128 gr $(NH_4)_2PtCl_6$.

	Berechnet für $NH_4Au(NO_3)_4$		gefunden Präp. a				Präp. b.	
			1.	2.	3.	4.	1.	2.
4 H	4,0	0,87	—	—	—	—	—	—
5 N	70,1	15,18	—	—	14.50	14.52	—	—
Au	196,2	42,49	42,30	42,13	—	—	42,41	42,47
12 O	191,5	41,46	—	—	—	—	—	—
	461,8	100,00						
NH_3	17	3,68	3,83	3,23	—	—	3,73	3,73

Das Salz bildet sehr schöne, vollkommen durchsichtige grosse Prismen von satt gelber Farbe, die in der Form die grösste Aehnlichkeit mit denen des normalen Rubidiumsalzes zeigen. Besonders schöne Krystalle schiessen aus der Lösung in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. an (Präp. b). Die Analysen des Präp. a deuten auf die Gegenwart kleiner Mengen einer Verunreinigung hin, die sich auch nach längerem Aufbewahren der Krystalle durch Bildung eines bräunlichen Kernes im Innern derselben bemerklich machte.

An der Luft ist das Salz äusserst zerfliesslich, beim Erhitzen dagegen von verhältnissmässiger Beständigkeit. 0,8371 gr Salz hatten nach mehrstündigem Erhitzen in einem Glasrohr, das unten zu einem Kölbchen erweitert war, bis auf 106° unter geringer Bräunung nur 1,4% an Gewicht verloren, indem Spuren von Wasser und etwas Salpetersäure entwichen waren. Erst gegen 140° entwickelte sich viel Salpetersäure und Wasser, während ein Gemenge von metallischem Gold und schwarzem basischem Goldnitrat zurückblieb (Gewicht des Rückstandes 54,1%). Aus diesem Rückstande liessen sich durch Wasser nur noch Spuren von Ammoniumnitrat ausziehen.

Das saure Ammoniumsalz $H(NH_4)_2Au(NO_3)_3$ wurde zuerst, wenn auch in sehr unreinem Zustande erhalten, als 1 Moleculargew. Salpetersäure-Goldnitrat und 2 Moleculargew. Ammoniumnitrat in einer dem Gewicht der Mischung gleichen Menge Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. in der Wärme gelöst wurden. Aus der übersättigten Lösung hatten sich nach 24 Stunden 2 grosse, mit einander verwachsene Krystalle des normalen Salzes ausgeschieden, und erst beim Verdunsten der Mutterlauge, in welcher also jetzt viel mehr als 2 Moleculargew. NH_4NO_3 auf 1 Moleculargew. $Au(NO_3)_3$ kamen, krystallisirte das saure Salz in Form feiner Blättchen.

Bei Anwendung von farbloser Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. und bei einem Molecularverhältniss von 1 $HAu(NO_3)_4.3H_2O$: $3(NH_4NO_3)$ wurde ebenfalls zuerst das normale Salz gebildet, als aber die Menge des Ammoniumnitrats auf 3,9 Moleculargew. erhöht wurde, schoss das saure Salz in schönen rhombischen Tafeln an. Bei einem grossen Ueberschuss an Ammoniumnitrat, etwa 9 Moleculargew. auf 1 Moleculargew. Goldnitrat und Anwendung von wenig Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. erhält man das saure Salz, gleich dem sauren Kaliumsalz, in Form ausserordentlich dünner Blättchen, die schwierig von der Mutterlauge zu befreien sind.

Da hier fast immer übersättigte Lösungen vorliegen, so lassen sich aus diesen wenigen Versuchen die zur Darstellung möglichst reiner Krystalle des Salzes einzuhaltenden Verhältnisse mit Sicherheit nicht abstrahiren, doch dürfte die folgende Vorschrift im allgemeinen gute Resultate liefern.

7 Thl. Ammoniumnitrat und 10 Thl. Salpetersäure-Goldnitrat werden zusammen in 25 Thl. farbloser Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unter möglichst geringer Erwärmung aufgelöst und die klare Lösung wird in den Exiccator zur Krystallisation gestellt.

Die folgenden Analysen wurden ausgeführt

a) mit den bei obigem Versuch erhaltenen grösseren tafelförmigen Krystallen, nachdem dieselben durch unglasirtes Porcellan von der Mutterlauge befreit, durch Zerdrücken mit dem Spatel zerkleinert, und 3 Tage über Aetzkalk getrocknet worden waren;

b) mit kleinen perlmutterglänzenden Blättchen, welche aus einer Lösung in Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. mit sehr überschüssigem Ammoniumnitrat angeschossen waren. Die Mutterlauge wurde abgesogen und das Salz 5 Wochen lang auf Porcellan im Kalk-Kali-Exsiccator getrocknet. Da die Lösung zu stark erwärmt worden war, so hafteten den Krystallen Spuren der oben erwähnten Zersetzungsproducte an.

Präparat a.

1. 1,1186 gr Salz gaben 0,3581 gr Au und 0,8689 gr $(NH_4)_2PtCl_6$
2. 1,6357 gr Salz gaben 0,5248 gr Au und 1,2596 gr $(NH_4)_2PtCl_6$

Präparat b.

1. 1,1370 gr Salz gaben 0,3673 gr Au und 0,8888 gr $(NH_4)_2PtCl_6$
2. 1,1572 rg Salz gaben 0,3737 gr Au und 0,9044 gr $(NH_4)_2PtCl_6$
3. 0,4930 gr Salz gaben 76,01 cc. N bei 15,5°; Barom. 746,2 mm auf 0° red.
4. 0,3711 gr Salz gaben 58,82 cc. N bei 16,2°; Barom. 742,7 mm auf 0° red.

	Berechnet für $H(NH_4)_2Au(NO_3)_6$		Gefunden Präp. a.		Präp. b.			
			1.	2.	1.	2.	3.	4.
9 H	9,0	1,49	—	—	—	—	—	—
8 N	112,1	18,54	—	—	—	—	17,98	18,36
Au	196,2	32,45	32,01	32,08	32,30	32,29	—	—
18 O	287,3	47,52	—	—	—	—	—	—
	604,6	100,00						
$2NH_3$	34,0	5,63	5,97	5,92	6,01	6,01	—	—

Das saure Ammoniumsalz bildet, wie schon aus Obigem hervorgeht, ziemlich grosse rhombische Tafeln oder stark perlmutterglänzende rhombische Blättchen von blassgelber Farbe. Die tafelförmigen Krystalle bestehen wie diejenigen des sauren Kaliumsalzes aus einer Unzahl kleiner Lamellen, wodurch dieselben von zahlreichen feinen Rissen durchsetzt erscheinen; sie unterscheiden sich jedoch von den Krystallen jenes Salzes durch ihre überwiegende Ausbildung nach Länge und Breite.

Durch Befeuchten mit Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. wird das Salz augenblicklich in der Weise zersetzt, dass aus demselben Ammoniumnitrat aufgelöst wird, während das normale Salz zurückbleibt, eine Erscheinung, die sich sehr schön unter dem Mikroskop verfolgen lässt. Bringt man nämlich auf eine Objectplatte ein Blättchen des Salzes und daneben ein Tröpfchen der Säure und bewirkt durch Neigen der Platte, oder mit Hilfe eines Deckgläschens einen Contact beider Substanzen, so sieht man im selben Moment von den Umfangskanten des Krystalls aus prächtige Dendriten nach der Mitte zu schiessen, welche Dendriten sich aus Prismen von der Form des normalen Salzes aufbauen. Wenn man ferner in eine kalte übersättigte Lösung des normalen Ammoniumsalzes in Säure genannter Stärke, selbst wenn erstere auf 1 Moleculargew. des Salzes bis 2 Moleculargew. überschüssiges Ammoniumnitrat enthält, ein Blättchen des sauren Salzes einwirft, so beginnt sofort das normale Salz auszukrystallisiren. Dieser Vorgang lässt sich gleichfalls nur dadurch erklären, dass die aus dem sauren Salz gebildeten Kryställchen des normalen Salzes als *nuclei* die Krystallisation einleiten.

Aus dem früher gesagten (1. Versuch S. 35) geht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hervor, dass reines saures Ammoniumsalz, in Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gelöst, ebenso wenig zu bestehen vermag, als in solcher von 1,51 spec. Gew.; wenn dagegen das spec. Gew. der Säure etwa in der Mitte zwischen beiden Zahlen liegt, so gelingt

es unter gewissen Umständen, das nahezu reine saure Salz aus solcher Säure umzukrystallisiren, wenigstens wurde bei den mehrfach in dieser Absicht angestellten Versuchen einmal ein Anschiessen des sauren Salzes beobachtet, als die warme Lösung von erwähnter Beschaffenheit in eine vorher erwärmte und schräg gestellte Krystallisirschale mit flachem Boden gegossen wurde, so dass ein Theil des letzteren trocken blieb, und man einige Blättchen des Salzes auf diesem trockenen Theile eben mit dem Rande der Flüssigkeit in Berührung brachte. Durch diesen kleinen Kunstgriff wird nämlich erreicht, dass, wenn auch Anfangs ein Theil der Blättchen in normales Salz umgewandelt werden sollte, gerade hierdurch am äussersten Flüssigkeitsrande eine an Ammoniumnitrat reichere Lösung entsteht, in welcher das noch unzersetzte saure Salz ein Weiterkrystallisiren des letzteren hervorzurufen vermag. Die dort eingeleitete Krystallisation pflanzte sich dann bei dem fraglichen Versuch in gleichem Sinne durch die ganze Flüssigkeit fort.

Wenn die Lösung der beiden Ammoniumdoppelsalze in Salpetersäure längere Zeit nahe auf 100° erhitzt wird, so nimmt dieselbe, wie schon angedeutet wurde, eine braune Farbe an. Diese Farbenänderung wird beschleunigt durch Anwesenheit von überschüssigem Ammoniumnitrat und tritt besonders rasch ein, wenn schwächere Salpetersäure das Lösungsmittel bildete. Hatte die Säure 1,4 spec. Gew., so erhält man sehr bald eine röthlich schwarzbraune Flüssigkeit, die beim Eindampfen in einer Porcellanschale bei 100° unter schwacher Gasentwickelung in eine schwarzbraune zähe Masse übergeht. Dabei wird nur eine sehr unbedeutende Menge Gold zu Metall reducirt.

Vermischt man nun diesen Rückstand wieder mit viel farbloser Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., so verwandelt sich derselbe in eine hell-ockergelbe Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit unlöslich ist, beim Erwärmen auf 70 bis 80° sich dagegen wieder mit

gelbbrauner Farbe klar auflöst, während sich eine reichliche Menge eines farblosen Gases entwickelte, das durch die Probe mit einem glimmenden Holzspan, sowie an seiner raschen Absorbtion durch Wasser als nahezu reines Stickoxydul erkannt wurde.

Um diesen gelben Körper in möglichst reinem Zustande zu erhalten, löst man in einer Porcellanschale 5 Thl. Salpetersäure-Goldnitrat und 6 Thl. Ammoniumnitrat in wenig Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade, übergiesst den Rückstand mit Salpetersäure von 45% Hydratgehalt (2 Thl. Säure von 1,40 spec. Gew. auf 1 Thl. Wasser) erhitzt wieder, lässt erkalten und beobachtet, ob sich unter den angeschossenen Krystallen noch zahlreiche Blätter des sauren Golddoppelsalzes vorfinden. Ist dies der Fall, so wird der Rückstand abermals in 45%iger Salpetersäure aufgenommen und wie vorher erhitzt, so oft, bis sich beim Erkalten nur noch, oder doch zum grössten Theil kleine körnige Krystalle, von Ammoniumnitrat ausscheiden. Wenn die Mutterlauge dann sehr dickflüssig erscheinen sollte, so ist nochmals mit etwas 45%iger Säure zu erwärmen und langsam abzukühlen. Nun bringt man die Masse auf einen Saugtrichter und saugt die schwarzbraune Mutterlauge von den zu beseitigenden Ammoniumnitratkrystallen und reducirten Goldpartikeln ab.

Die erhaltene dunkele Flüssigkeit wird hierauf in einem verschliessbaren Stöpfelglase unter möglichster Vermeidung einer Erwärmung mit etwa dem 10fachen Volum farbloser Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. vermischt und 12 Stunden stehen gelassen. Der hell-ockergelbe, voluminöse und völlig amorphe Niederschlag setzt sich dann in Form eines feinen Schlammes zu Boden und die darüber stehende fast klare Lösung erscheint nur schwach gelblich gefärbt [1]). Wegen dieser Beschaffenheit des Niederschlages

[1]) Da man gewöhnlich einige kleine Gasblasen in der Flüssigkeit bemerkt, ist der Stöpfel des Glases nicht fest einzudrehen.

ist die Trennung desselben von der grosse Mengen von Ammoniumnitrat enthaltenden Lösung eine schwierige und ausserordentlich zeitraubende Operation, welche mir nur bis zu einem gewissen Grade durch 2 bis 3maliges Auswaschen durch Dekantiren mit der rauchenden Salpetersäure und Abfiltriren durch Asbest in Mischung mit Glaswolle gelungen ist. Da die frisch gefüllte Substanz sich wieder in der Säure mit rothbrauner Farbe auflöst, wenn die Säure an der Luft viel Wasser anzieht, und die Filtration gewöhnlich mehrere Tage beansprucht, so ist der mit einem Uhrglase bedeckte Trichter auf ein passendes Glasgefäss und beides zusammen unter die Exsiccatorglocke zu stellen. Nach beendigter Filtration wird der Rückstand im Trichter, in etwa 2 mm dicker Schicht auf unglasirtes Porcellan gestrichen, in den Kalk-Kali-Exsiccator gebracht, wodurch derselbe bald zu dunkelbraunen Stückchen von glänzendem Bruch einschrumpft, und wenn diese genügend ausgetrocknet sind, im Mörser aufs feinste zerrieben. Das erhaltene Pulver trocknet man dann noch mehrere Tage über Aetzkalk bei gewöhnlichem Luftdruck, oder besser im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40% vom angewandten Salpetersäure-Goldnitrat oder 54 bis 70% der theoretischen Menge, (siehe weiter unten).

So bereitet, stellt die Substanz ein schweres, bräunlich gelbes, leicht verstäubendes, an der Luft nicht zerfliessliches Pulver dar.

Bei näherer Untersuchung erwies sich dieselbe als salpetersaures Salz einer Goldbase, welches bei Behandlung mit heissem Wasser unter Extraction des noch beigemengten Ammoniumnitrats zerlegt wird in Salpetersäure und ein gelbbraunes, der ursprünglichen Substanz sehr ähnliches Pulver von ausserordentlich explosivem Character. Etwa 1 bis 2 decigr des ausgewaschenen Pulvers auf ein Filter gespült, das in einem Glastrichter von 5 cm Seitenlänge in den Trockenschrank gebracht wurde, explodirte bei 73° mit lautem Knall, wobei der ganze conische Theil des

Trichters zu stecknadelkopfgrossen Splittern und zu Staub zerschmettert wurde. Eine andere Probe, bestehend in einigen winzigen Körnchen, die feucht auf eine Porcellanscherbe gelegt, in gleicher Weise erwärmt wurden, detonirte bei etwa der gleichen Temperatur unter einem Geräusch, das deutlich im ganzen Zimmer vernehmbar war. Mit Wasser liess sich dagegen die Substanz zum Sieden erhitzen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Durch Erhitzen mit Oxalsäure und Schwefelsäure lieferte dieselbe unter starker Kohlensäureentwicklung metallisches Gold und eine reichliche Menge Ammoniumsulfat.

Das ursprüngliche Salz explodirt ebenfalls beim Erhitzen, jedoch erst in weit höherer Temperatur; während es mir trotz oft wiederholter Versuche niemals gelang, dasselbe durch Reibung oder Schlagen mit dem Hammer zur Explosion zu bringen. Dabei ist aber wohl zu beachten, dass das Salz noch nicht in vollständiger Reinheit vorlag, und es ist daher sehr zu empfehlen, beim Manipuliren mit demselben niemals die nöthigen Vorsichtsmassregeln ausser Acht zu lassen.

Das trockene Salz wird von Salpetersäure von 1,50 spec. Gew. nicht zersetzt, wie das frisch gefällte; ja, es kann mit der Säure gekocht werden, ohne dass wesentliche Mengen in Lösung gehen. Erst nach mehrtägigem Stehen in einem lose bedeckten Reagenzglase, wobei die Säure wohl Wasser angezogen hatte, war ein Theil des Salzes aufgelöst worden.

Salzsäure verwandelt das Salz in ein hellgelbes, darin unlösliches Pulver.

Mit wässriger schwefliger Säure entsteht in der Kälte eine gelbbraune klare Lösung, die aber bald, besonders beim Erwärmen unter Reduction von Gold entfärbt wird. Wurde nur eine kleine Menge Substanz in der Säure gelöst, so erhält man beim Erwärmen vor Abscheidung des Goldes eine prachtvoll purpurrothe Flüssigkeit.

Zur Ermittelung der Elementarzusammensetzung dieses Körpers war ausser Gold und Stickstoff noch der Wasserstoff zu bestimmen. Dies geschah durch Verbrennung mit Kupferoxyd, in Gegenwart des früher benutzten metallischen Kupfers, welches jedoch zuvor in einem Strome trockener Kohlensäure ausgeglüht war, um allen occludirten Wasserstoff zu entfernen. Das Verbrennungsrohr hatte 75 cm Länge und war am hinteren Ende schnabelförmig ausgezogen. Die Substanz wurde möglichst rasch in einem besonderen kurzen, einseitig zugeschmolzenen Rohre durch einen korkzieherartig gewundenen Draht mit viel Kupferoxyd gemischt, wodurch die Zersetzung beim Glühen ohne Explosion von Statten ging. Um das Kupfer wieder für den nächsten Versuch verwenden zu können, wurde das gebildete Wasser durch einen trockenen Kohlensäurestrom in den mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Absorptionsapparat getrieben, aus welchem vor der Wägung die Kohlensäure ihrerseits durch trockene Luft verdrängt wurde.

Ein $3^1/_2$ Tage in einem schwachen Vacuum über Aetzkalk und Aetznatron getrocknetes Präparat lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,5642 gr Substanz gaben 56,13 cc N bei 22^0 C und 756,7 mm Barom. auf 0^0 reduciert.
2. 0,4641 gr Substanz gaben 46,65 cc N bei $23,5^0$ C und 758,5 mm Barom. auf 0^0 reduciert.
3. 0,6839 gr Substanz gaben 0,0634 gr H_2O.
4. 0,7124 gr Substanz gaben 0,0520 gr H_2O (1 Tag länger getrocknet).
5. 1,1801 gr Substanz wurden mit 170 cc Wasser 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt, der Rückstand auf dem Filter anhaltend mit 50 bis 60^0 warmem Wasser gewaschen (das zuletzt ablaufende Wasser reagirte noch sauer) und das Filtrat in 2 gleiche Theile getheilt.

a) Die eine Hälfte des Filtrats ergab durch Titration mit Kalilauge einen Gehalt von 0,1235 gr HNO_3;

b) die andere Hälfte gab durch Destillation mit Natronlauge 0,1032 gr $(NH_4)_2PtCl_6$. Das Filter sammt dem Rückstande wurde mit verdünnter Schwefelsäure und sehr überschüssiger Oxalsäure 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es wurden erhalten:

c) 0,7690 gr Au und aus dem Filtrat

d) 0,8427 gr $(NH_4)_2PtCl_6$.

Demnach war die Elementarzusammensetzung der Substanz:

Gold	aus 5. c)	65,16%
Stickstoff	aus 1. 11,51%, aus 2. 11,34%	11,42 „
Wasserstoff	aus 3. 1,03%, aus 4. 0,81%	0,92 „
Sauerstoff	aus der Differenz	22,50 „
		100,00%

Aus 5. b) ergibt sich ein Gehalt von 1,34% NH_3, welche nur als 6,29% Ammoniumnitrat in dem wässrigen Auszuge zugegen sein konnten. Zieht man die Darstellungsweise der Substanz in Betracht, so ist man berechtigt, diese 6,29% Ammoniumnitrat nicht als Zersetzungsproduct, sondern als schon vorher darin enthaltene Beimengung anzusehen. Dann würde die reine Verbindung bestanden haben aus:

		Au	N	H	O
100,00 unreine Substanz	=	65,16	11,42	0,92	22,50
6,29 NH_4NO_3	=	—	2,21	0,31	3,77
93,71 reine Substanz	=	65,16	9,21	0,61	18,73

Diese 93,71 Thl. reiner Substanz hatten ferner geliefert:

nach 5a. 20,93 Thl. HNO_3

„ 5d. 4,52 „ N, die sich als NH_3 entwickelt hatten.

Berechnet man diese Zahlen von 93,71 auf 100, so ergibt sich durchweg eine so gute Uebereinstimmung mit den aus untenstehender Formel abgeleiteten, dass kaum noch ein Zweifel über die atomistische Zusammensetzung der Substanz bestehen kann.

	Berechnet für $Au_2N_4H_2O.2(HNO_3)$		aus obigen Zahlen
2 Au	392,4	69,56	69,53
4 N	56,0	9,93	9,84
4 H	4,0	0,71	0,65
7 O	111,7	19,80	19,98
	564,1	100,00	100,00
$2\,HNO_3$	125,8	22,30	22,33
2 N als NH_3	28,0	4,96	4,82

Nach der Bildungsweise und dem Verhalten des Körpers haben wir es hier entweder mit dem wasserfreien salpetersauren Salz einer Imidbase, dem salpetersauren Diaurodiamin zu thun von folgender Constitution:

$$O<\begin{matrix}Au=NH.HNO_3\\Au=NH.HNO_3\end{matrix}$$

oder dem wasserhaltigen salpetersauren Salz einer Nitrilbase, dem salpetersauren Goldnitrid:

$$2\,[Au=N.HNO_3].H_2O.$$

Eine dritte Möglichkeit, wonach die Verbindung als salpetersaures Salz einer Amidbase:

$$\begin{matrix}NH_2\\NO_3\end{matrix}>Au-O-Au<\begin{matrix}NH_2\\NO_3\end{matrix}$$

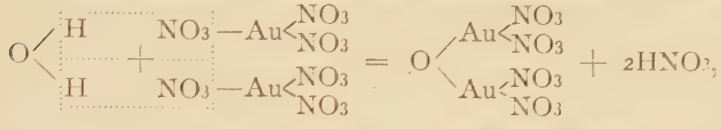
angesehen werden könnte, erscheint wohl ausgeschlossen, da die Verbindung sich nicht durch Einwirkung von freiem Ammoniak, sondern von Ammoniumnitrat auf Goldnitrat gebildet hatte.

Welcher von den beiden ersten Anschauungsweisen der Vorzug zu geben ist, kann wegen der amorphen Beschaffenheit der Substanz und bei der Dürftigkeit des mitgetheilten analytischen Materials vorläufig nicht entschieden werden; ebenso ist es noch ungewiss, ob dem durch Wasser abgeschiedenen explosiven Körper die Constitution

$$O<\begin{matrix}Au=NH.\\Au=NH.\end{matrix}$$

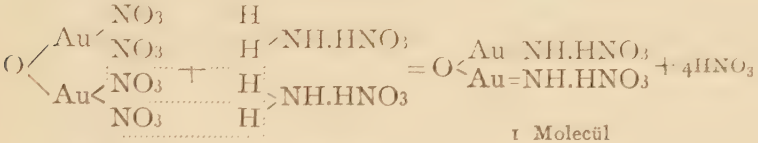
zukommt, oder ob dieser reines Goldnitrid, $Au=N$, ist.

Um die Bildungsweise der Nitrate dieser Basen zu erklären, kann angenommen werden, dass der Bildung der Imidbase diejenige eines basischen Goldnitrats voraufgeht, indem 2 Molecülen Goldnitrat durch 1 Molecül des anwesenden Wassers zunächst Salpetersäure entzogen wird:



2 Mol. Goldnitrat — basisches Goldnitrat

und dass dann dieses basische Nitrat mit dem Ammoniumnitrat in Wechselwirkung tritt:



basisches Goldnitrat — 2 Molecüle Ammoniumnitrat — 1 Molecül salpetersaures Diaurodiamin

dagegen liesse sich die Bildung der Nitrilbase durch directe Wechselwirkung von Goldnitrat und Ammoniumnitrat erklären:

1 Mol. Goldnitrat — 1 Mol. Ammoniumnitrat — 1 Mol. salpetersaures Goldnitrid

Die Thatsache, dass die frisch gefällte Substanz sich in rauchender Salpetersäure in der Wärme unter Entwicklung von Stickoxydul löst, wäre dann für die Imidbase durch die Gleichung:

$$O\langle^{Au=NH.HNO_3}_{Au=NH.HNO_3} + 6HNO_3 = 2Au(NO_3)_3 + 5H_2O + 2N_2O,$$

und für die Nitrilbase durch die Gleichung:

$$2(Au\equiv N.HNO_3) + 6HNO_3 = 2Au(NO_3)_3 + 4H_2O + 2N_2O$$

zu veranschaulichen, bei welcher Reaction die Reste des Ammoniumnitrats also eine ähnliche Spaltung erfahren

müssten, wie sie dieses Salz beim Erhitzen erleidet, während zugleich das Goldnitrat regenerirt würde.

Die hier angenommene Wirkungsweise eines Ammoniumsalzes auf ein Metallsalz, bestehend in der Vereinigung des Wasserstoffs des Ammoniaks mit dem an das Metall gebundenen Säureradical unter Bildung der freien Säure und die Anlagerung des Stickstoffs an das Metall[1]) steht zwar meines Wissens bis jetzt ohne Analogon da, allein es ist nicht einzusehen, auf welchem anderen Wege jene Verbindungen zu Stande kommen sollten, es sei denn, dass die beim Erhitzen der Lösung beobachtete Gasentwicklung durch die Hauptreaction bedingt war, und dass das entweichende Gas aus freiem Sauerstoff mit Stickoxydul oder Stickstoff bestand, eine Eventualität, die wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat; denn die Gasentwicklung kann ihren Grund auch in der oben besprochenen Rückbildung von Goldnitrat unter Entweichen von Stickoxydul gehabt haben.

Eine wesentliche Einwirkung der Salpetersäure auf das Ammoniumnitrat unter Bildung von Stickoxyd und Wasser oder von Stickoxyd und einer niederen Stickstoffsäure halte ich hier für ausgeschlossen; denn einerseits reduciren alle niederen Oxyde des Stickstoffs, mit einziger Ausnahme des Stickoxyduls (wie durch besondere Versuche festgestellt wurde), augenblicklich eine Goldlösung wie die fragliche, andrerseits habe ich im Gegensatz zu Schulz und auch Ditte (in den citirten Abhandlungen) bei reinem Ammoniumnitrat und farbloser Salpetersäure niemals die geringste Einwirkung auf einander beobachten können, selbst nicht bei Säure von 1,5 spec. Gew. in der

[1]) Statt dessen könnte man auch annehmen, die Gruppe $-Au<^{NO_3}_{NO_3}$ werde durch Aufnahme von H_2O in $-A=O + 2HNO_3$ umgewandelt, und der Sauerstoff der so entstandenen Gruppe $-Au=O$ oxydire 2 Atome Wasserstoff des Ammoniaks unter Rückbildung von H_2O: das Endresultat wäre genau das gleiche.

Siedehitze. Man hat aber nur nöthig, ein Paar Minuten lang Stickoxyd in eine solche Lösung einzuleiten, um sofort eine lebhafte Gasentwicklung hervorzurufen, die nachher noch stundenlang fortgeht, gleichviel, ob die Lösungen concentrirt oder verdünnt waren.

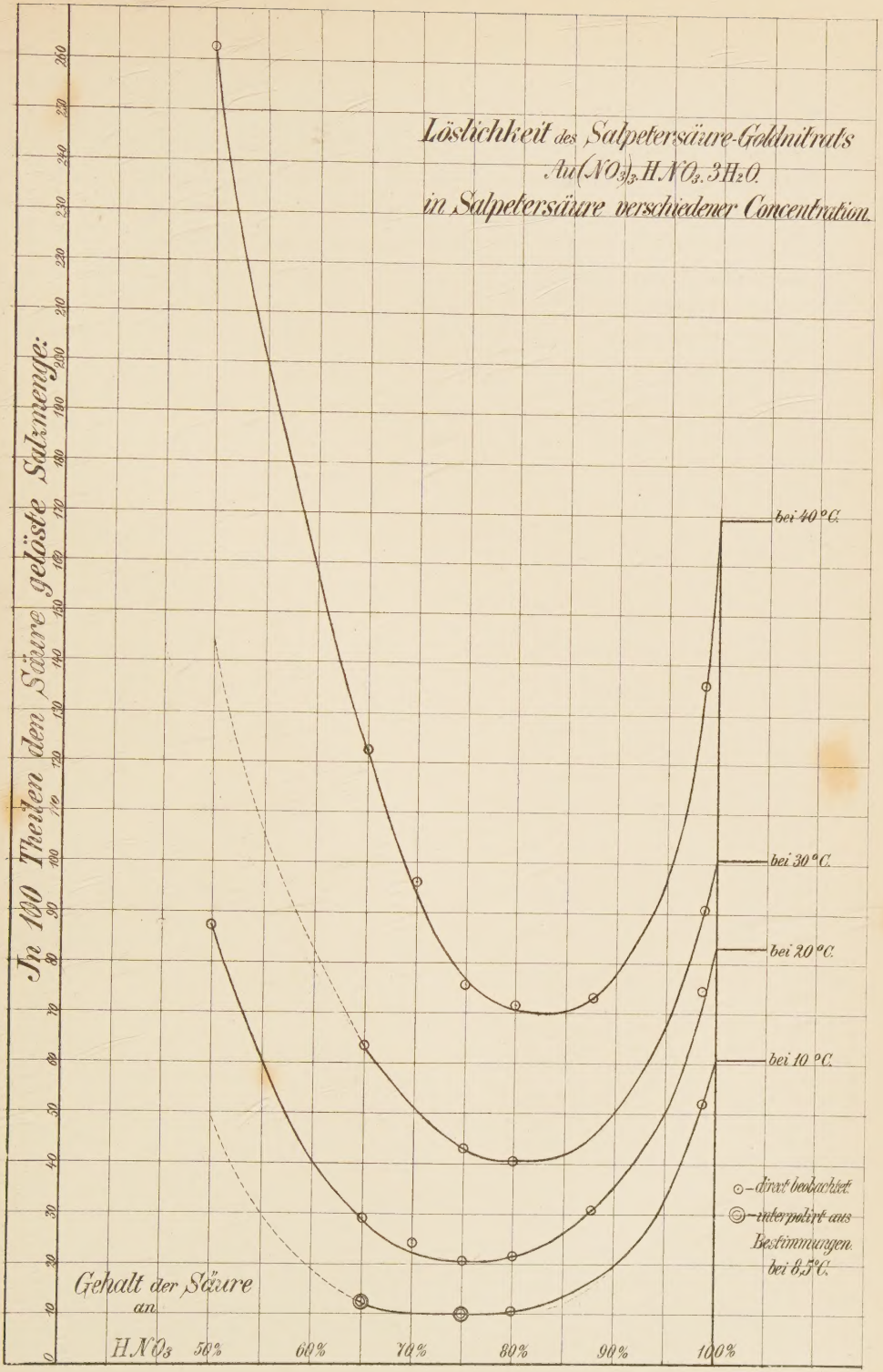
Zum Schluss dieser Abhandlung ist noch in Kürze einer weiteren merkwürdigen Eigenschaft jener schwarzbraunen Lösung zu erwähnen, aus welcher die Stickstoffverbindung gefällt wurde. Wird nämlich diese Lösung mit dem mehrfachen Volum rauchender Salzsäure vermischt, so entsteht unter starker Chlorentwicklung ein voluminöser, gelbrother amorpher Niederschlag, der sich auch schon zu bilden beginnt, wenn Salzsäuregas auf die Oberfläche der ersteren trifft.

Wenn man diese Substanz lange Zeit auf unglasirtem Porcellan trocknet, so erhält man eine dunkel orangefarbene, hygroskopische, in Wasser sehr leicht lösliche Salzmasse. Erhitzt man diese einige Zeit auf 110°, so scheidet Wasser daraus unter Bildung einer hellgelben Lösung einen kanariengelben unlöslichen Körper ab. Lösung und Niederschlag zusammen verdunstet, erzeugen wieder eine gelbrothe durchsichtige, firnissartige Masse. Die wässrige Lösung der nicht erhitzten Substanz zeichnet sich aus durch ihre langsame Reducirbarkeit durch wässrige schweflige Säure. Anfangs bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung, doch wird nach 12stündigem Stehen der Flüssigkeit das Gold vollständig reducirt.

In höherer Temperatur schmilzt die ursprüngliche Substanz und zersetzt sich ruhig unter Entwicklung von Wasser, Salzsäure, Chlor und Stickstoff. Zuletzt entweicht Chlorammonium und metallisches Gold bleibt zurück.

Eine mit der 5 Wochen lang über Aetzkalk getrockneten Substanz angestellte Analyse führte zu keinem greifbaren Resultat; gefunden: 46,84% Gold, 27,97% Chlor,

12,11 % entwickeltes Ammoniak und 12,87 % Gesammtstickstoff. Da auch eine gewisse Menge Salpetersäure nachgewiesen war, so machen diese Zahlen es wahrscheinlich, dass ein Gemenge von Chlorammonium (welches sehr schwerlöslich ist in conc. Salzsäure), Ammoniumnitrat und einer chlorhaltigen Stickstoffverbindung des Goldes von noch unbekannter Zusammensetzung vorlag.


Löslichkeit des Salpetersäure-Goldnitrats
$Au(NO_3)_3.HNO_3.3H_2O$
in Salpetersäure verschiedener Concentration
Je 100 Theilen der Säure gelöste Salzmenge:
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
bei 40 °C.
bei 30 °C.
bei 20 °C.
bei 10 °C.
⊙ – direct beobachtet.
◎ – interpolirt aus Bestimmungen bei 8,5 °C.
Gehalt der Säure an HNO_3
50%
60%
70%
80%
90%
100%